

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ**  
**«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ**  
**ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**  
**Факультет електроніки**  
**Кафедра електронних приладів та пристроїв**

**До захисту допущено**  
Завідувач кафедри, проф., д.т.н.  
\_\_\_\_\_ Л.Д.Писаренко  
«\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2019 р.

**ДИПЛОМНА РОБОТА**  
на здобуття ступеня бакалавра  
з спеціальності : **171- Електроніка**  
Спеціалізація: **Електронні прилади та пристрої**  
на тему «Сенсор на основі плазмонного резонансу»

**Виконав:**  
Студент 4 курсу, гр. ДЕ-51 **Жигановський А.Г.** \_\_\_\_\_

**Керівник:**  
Доцент кафедри ЕПП, к.т.н. **Чадюк В.О.** \_\_\_\_\_

Нормоконтроль:  
Доцент кафедри ЕПП, к.т.н. **Чадюк В.О.** \_\_\_\_\_

Рецензент:  
Професор кафедри  
промислової електроніки, д.т.н. **Ромашко В.Я.** \_\_\_\_\_

Засвідчую, що у цій бакалаврській роботі  
немає запозичень з праць інших авторів без  
відповідних посилань.

Студент \_\_\_\_\_  
(підпис)

Київ-2019

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ  
ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

Факультет                      Е л е к т р о н і к и  
Кафедра                      Електронні прилади та пристрої  
Освітньо-кваліфікаційний рівень: Бакалавр  
Спеціальність: 171 – Електроніка  
Спеціалізація : Електронні прилади та пристрої

**ЗАТВЕРДЖУЮ**

Завідувач кафедри, проф., д.т.н.

\_\_\_\_\_ Л.Д.Писаренко

«\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2019 р.

**ЗАВДАННЯ**

на дипломну роботу студенту

**Жигановському Антону Геннадійовичу**

**1. Тема роботи «Сенсор на основі плазмонного резонансу»**

і керівник роботи Чадюк В'ячеслав Олексійович, доцент, к.т.н.

затверджені наказом по університету від «27» травня 2019 р., № 1405-с

**2. Термін подання студентом роботи : «4» червня 2019 р.**

**3. Вихідні дані до роботи:** Джерело випромінювання (лазерний діод з довжиною хвилі лазера  $\lambda = 650$  нм); чутливий елемент з нанесеною тонкою металевією плівкою; фотодіод, який має високу чутливість в діапазоні від видимого до ближнього ІЧ випромінювання.

**4. Зміст роботи:** Анотація; вступ; огляд науково-технічної літератури фізичним основам поверхневого плазмонного резонансу; Аналіз схем та характеристик приладів на основі поверхневого плазмонного резонансу; опис структурної схеми сенсору на основі поверхневого плазмонного резонансу та розрахунок параметрів; технологія виготовлення чутливого елементу; висновки; перелік використаної науково-технічної літератури.

**5. Перелік ілюстративного матеріалу:** Структурна схеми пристрою, плакати з рисунками, графіками та формулами.

**6. Дата видачі завдання : 20.02.2019 р.**

### ***КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН***

<b>№ з/п</b>	<b>Назва етапів виконання дипломної роботи</b>	<b>Термін виконання етапів роботи</b>	<b>Примітка</b>
1	Огляд науково-технічної літератури по фізичним основам поверхневого плазмонного резонансу.	20.03.2019	
2	Аналіз схем приладів на основі поверхневого плазмонного резонансу	30.03.2019	
3	Розробка структурної схеми сенсору	10.04.2019	
4	Дослідження параметрів сенсору	20.04.2019	
5	Дослідження методів задля підвищення характеристик сенсору	30.04.2019	
6	Оформлення графічної частини, пояснювальної записки, плакатів, підготовка доповіді	27.05.2019	

*Студент гр. ДЕ-51*

*А.Г.Жигановський*

*Керівник роботи*

*В.О.Чадюк*

## **Р Е Ф Е Р А Т**

### **«Сенсор на основі плазмонного резонансу»**

Дипломна робота освітньо-кваліфікаційного рівня «Бакалавр» спеціальності 171- Електроніка, спеціалізації – Електронні прилади та пристрої. **Жигановський Антон Геннадійович.** НТУУ «КПІ імені Ігоря Сікорського». Факультет електроніки, кафедра електронних приладів та пристроїв. Група ДЕ-51. – К.: НТУУ «КПІ імені Ігоря Сікорського», 2019. – 62 с., іл. 22 , табл. 2.

**Ключові слова:** Поверхневий плазмонний резонанс(ППР),поверхневі електромагнітні хвилі(ПЕХ), Чутливий елемент ППР-сенсору (ЧЕ), Повне внутрішнє відбиття(ПВВ), Показник заломлення (ПЗ).

**Короткий зміст роботи:** В дипломній роботі представлено огляд науково-технічної літератури по фізичним основам поверхневого плазмонного резонансу. Показано перспективи використання таких пристроїв в області медицини, сільського господарства, промисловості та для спостереження екологічного стану навколишнього середовища. Розповідається про принцип роботи ППР-приладу та описані основні параметри: чутливість, роздільна здатність та точність. Приведено результати аналізу параметрів задля оцінки абсолютних похибок вимірювання приладу з метою підвищення його точності та чутливості. Розроблена структурна схема сенсору на основі плазмонного резонансу.

## АНОТАЦІЯ

В дипломній роботі показані матеріали, які призначені актуальному питанню огляду темпів та новинок у розвитку високочутливих приладів на основі фізичного явища поверхневого плазмонного резонансу (ППР). Робота складається із вступу, аналізу літератури, теоретичної частини, методики інженерних розрахунків та висновків. У вступі сформульована головна задача роботи і показана її актуальність. В аналізі літератури представлений огляд пристроїв на основі поверхневого плазмонного резонансу, їх основні параметри та характеристики, та підтверджена перспективність їх розробки. Суттєву увагу приділено проблемі підвищення точності та чутливості приладів на основі ППР, описано фізичні основи хімічних та біологічних сенсорів, розглянуто умови існування такого явища, а також матеріали та технологію виготовлення чутливого елемента. Проведено аналіз характеристик ППР-приладів за схемами Кречмана та Отто, розглянуто основні параметри приладу, такі як роздільна здатність, точність і чутливість. Розроблено та описано структурну схему сенсора на основі плазмонного резонансу.

Задля вирішення проблем підвищення характеристик приладу та зниження величини абсолютної похибки було проведено наступні аналізи системи: вплив товщини та шорсткості металевого шару ЧЕ, вплив додаткового діелектричного шару на поверхні ЧЕ та вплив довжини хвилі збудження на параметри системи і зроблено висновки з даних аналізів.

Праця стане корисною для наукових та технічних співробітників, що мають справу з розробкою та практичним використанням сенсорних приладів, робота яких має за основу вимірювання оптичних характеристик рідких та газоподібних речовин.

## **S U M M A R Y**

The thesis shows the materials that are intended for the actual issue of inspection rates and novelties in the development of highly sensitive devices based on the physical phenomenon of surface plasmon resonance (SPR). Considerable attention is paid to the problem of increasing the accuracy and sensitivity of devices based on the PPR, describes the physical basis of chemical and biological sensor, considered the conditions of the existence of such a phenomenon, as well as materials and manufacturing technology of the sensing element. The analysis of the characteristics of the PPR-devices according to the schemes of Krechman and Otto, considered on the basis of the parameters of the device, such as resolution, accuracy and sensitivity.

To solve the problems of increasing the characteristics of the device and reducing the absolute error, the following system analyses were carried out: the effect of the thickness and roughness of the metal layer SE, the effect of an additional dielectric layer on the surface SE and the effect of the excitation wavelength on the system parameters and conclusions from these analyses.

The work will be useful for scientific and technical staff dealing with the development and practical use of sensor devices, the work of which is based on the measurement of the optical characteristics of liquid and gaseous substances.

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	8
ВСТУП.....	9
РОЗДІЛ 1. ФІЗИЧНІ ОСНОВИ ПОВЕРХНЕВОГО ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСУ .....	12
1.1. Хімічні та біологічні сенсори на основі поверхневого плазмонного резонансу.....	12
1.2. Взаємодія електромагнітного поля з металом.....	15
1.3. Типи плазмонів .....	17
1.4. Умови існування поверхневого плазмонного резонансу .....	19
1.5. Способи збудження поверхневих плазмонів .....	20
1.6. Практичне застосування ППР-приладів.....	26
РОЗДІЛ 2. АНАЛІЗ СХЕМ ТА ХАРАКТЕРИСТИК ПРИЛАДІВ НА ОСНОВІ ПОВЕРХНЕВОГО ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСУ .....	29
2.1. Принцип роботи приладів на основі поверхневого плазмонного резонансу .....	29
2.2. Чутливість, роздільна здатність та точність приладу .....	31
2.3 Аналіз задля .... оцінки абсолютних похибок вимірювання приладу з метою підвищення його точності та чутливості .....	38
2.4 Аналіз впливу товщини металевого шару ЧЕ на абсолютну похибку вимірювання. ....	39
2.5 Аналіз впливу шорсткості поверхні ЧЕ на абсолютну похибку вимірювання та на чутливість приладу .....	42
2.6 Аналіз впливу додаткового діелектричного шару на поверхні ЧЕ на чутливість приладу. ....	47
2.7 Аналіз впливу довжини хвилі збудження на значення абсолютної похибки вимірювання та на чутливість приладу. ....	50

					<i>БР.6.050802.051.008 ПЗ</i>			
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата	<i>Сенсор на основі плазмонного резонансу</i>	Літ.	Арк.	Аркушів
Розроб.		Жигановський						
Перевір.		Чадюк В.О.						72
Реценз.		Ромашко В.Я.				«КПІ ім. Ігоря Сікорського», ФЕЛ, ЕПП, гр. ДЕ-51		
Н. Контр.		Чадюк В.О.						
Затверд.		Чадюк В.О.						

РОЗДІЛ 3. ОПИС СТРУКТУРНОЇ СХЕМИ СЕНСОРУ НА ОСНОВІ ПОВЕРХЕВОГО ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСУ .....	55
3.1 Опис структурної схеми сенсору.....	55
3.2 Технологія виготовлення чутливого елемента .....	58
ВИСНОВОК.....	62
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ .....	65

					БР. 6.050802.051.008 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		7



## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ППР	Поверхневий плазмонний резонанс
ПЕХ	Поверхневі електромагнітні хвилі
ЧЕ	Чутливий елемент ППР-сенсору
ПВВ	Повне внутрішнє відбиття
ПЗ	Показник заломлення
ІЧ	Інфрачервоне
$\lambda$	Довжина хвилі
de, dM, dv	товщини проміжного, металевого та діелектричного шарів
k, kx	хвильовий вектор променя світла та його проекція
kSP	хвильовий вектор поверхневого плазмону
ne, nM, nv	показник заломлення проміжного, металевого та діелектричного шарів
nP, na	показник заломлення призми та аналіту
R	коефіцієнт відбиття світла
$\theta$	кут падіння світла $\theta$
Rmin	коефіцієнт відбиття світла у мінімумі графіка залежності R( $\theta$ )
RIU	позасистемна одиниця вимірювання показника заломлення
$\theta_{\min}$	кутове положення мінімуму графіка залежності R( $\theta$ )
$\Delta\theta_{\min}$	абсолютне значення величини кутового зсуву $\theta_{\min}$
$\Delta R$	абсолютне значення величини зміни коефіцієнту відбиття
SR	чутливість ППР-приладу при вимірюванні $\Delta R$
$\delta N$	абсолютна похибка вимірювання показника заломлення аналіту

## ВСТУП

Актуальність теми. Передові напрямки розвитку приладів для аналізу мають за мету запровадження сучасних методів вимірювання, які базуються на досягненнях останніх років в області техніки та науки. Головними вимогами, які застосовують до них є підвищення точності і швидкості вимірювання, зменшення габаритів даних приладів. Реалізація цих вимог виконується модернізацією технології і конструкції виготовлення приладів. Оптичні методи є найбільш ефективними, адже дозволяють досягти високої чутливості і точності вимірювання та мають високу швидкодію. Спосіб, який базується на явищі поверхневого плазмонного резонансу (ППР) є найбільш перспективним методом для аналізу процесів на молекулярному рівні та різноманітних сполук.

Поверхневі електромагнітні хвилі (ПЕХ) уперше були вивчені німецьким дослідником А. Зоммерфельдом у 1899 р., який розглядав як хвиля розповсюджується вздовж циліндричного провідника [1]. У 1902 р. американський фізик Р. Вуд помітив темні лінії у спектрах дифракції білого світла на металевій ґратці - аномалії Вуда: світло певних довжин хвиль не відбивалося, тому було зроблено висновок, що його поглинала ґратка [2], проте перше обґрунтування цієї теорії (аномалій Вуда) було описано лише через п'ять років англійським фізиком Релеєм в 1907 р [3]. Теорія ґратки Релея була основана на розкладанні на вихідні хвилі розсіяного електромагнітного поля. У 40-х роках минулого століття цей ефект обґрунтував італійський вчений У. Фано, зробивши припущення, що енергія світла, яка не відбивалася від ґратки, йшла на збудження поверхневої хвилі в ґратці[4].

Значним досягненням у дослідженні ПЕХ були праці [5-7], в яких автори обґрунтовували аномалії Вуда поглинанням енергії через збудження електронів, які беруть участь в провідності, що утворювало коливання в плазмі. Колективним коливанням електронів провідності дали назву плазмон. В кінці 60-х років оптичне збудження поверхневих плазмонів завдяки порушенню повного внутрішнього відбиття було показано німецькими фізиками Е.

					БР. 6.050802.051.008 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		9

Кречманом та А. Отто[8-10]. В їх роботах було показано два головні способи для оптичного збудження поверхневих плазмових хвиль: метод дифракції на дифракційних ґратках і спосіб порушення повного відбиття на межі розділу призма-речовина, які базуються на планарних структурах.

Новим етапом вивчення поверхневих плазмових хвиль стала робота французьких вчених Т. Еббесена та ін.[11], які вивчали спектри пропускання металевих плівок з дірками, діаметр яких набагато менший, ніж довжина хвилі: якщо розташування отворів повторювалося з певним періодом, то пропускання світла через металеву плівку зростало в кілька разів. Результати досліджень обґрунтовували тим, що світло, падаючи на металеву плівку, проходячи через отвори, збуджує поверхневі плаزمони, які на протилежній стороні отвору знову трансформуються у світло. Ця робота стала першою у великій кількості досліджень, які присвячені взаємодії металевих плівок зі пучком світла, які започаткували новий напрям фотоніки – “наноплазмоніка” [12-15].

У 1980 р. шведсько-американська корпорація Pharmacia розпочала вивчення того, як можна застосувати знання про поверхневі плаزمони в аналітичних приладах, тим самим започаткувавши сучасний напрям досліджень - біосенсоріку. Біосенсоріка - це сучасний напрямок технології та науки, ціллю якого є розробка високочутливих та швидких методів аналізу, призначених переважно для медико-біологічних досліджень. Серед інших популярних галузей їх використання можна назвати фармакологію (створення ліків), харчове виробництво, контроль навколишнього середовища та природних ресурсів, призначених для сільськогосподарського виробництва, тобто сферою біосенсоріки є вимірювання концентрації деяких біохімічних речовин (так званих аналітів) у різних середовищах. У 1984 р. були створені найперші прилади для аналізу на основі поверхневих плазмонів [16-18]. У 1990 р. на ринку з'явився перший аналітичний прилад Biacore [19].

Застосування ПЕХ у оптичному явищі ППР, як фундаментального фізичного ефекту для отримання реакції фізичного перетворювача та чутливого шару на зміну газового складу довкілля, що сприяло створенню чутливих і

					БР. 6.050802.051.008 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		10

швидкодіючих приладів, які розробляються фірмами Biacore (Швеція), Affinity Sensors (США), Pharmacia Biosensor (США) та Reichert (Німеччина). Прилади дозволили моніторити взаємодію біологічних молекул за кількості матеріалу для вимірів на рівні мікролітрів і навіть менше. Це дуже важливо при вивченні генів, адже його не можна отримати у значних кількостях.

Спосіб вимірювання, який базується на ППР має перевагу над іншими, оскільки показує результат в реальному часі, отримуємо змогу дослідження процесів взаємодії молекул в шарах нано розмірів, відсутня потреба у флуоресцентних мітках речовини, яка вивчається достатньо малого об'єму цієї речовини. Прилади, які базуються на явищі ППР в більшості випадків побудовані на біохімічних сенсорах, які складаються з фізичного перетворювача та чутливого елементу.

Існує ряд проблем, пов'язаних зі складністю виготовлення чутливих елементів, які не дають швидко запровадити цю технологію для широкого використання: малий діапазон вимірювання величини заломлення аналіту, висока вартість, велика вага.

В Інституті фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова Національної академії наук України на початку 90-х років було проведені експериментальні дослідження особливостей побудови біосенсорів, які базуються на явищі поверхневого плазмонного резонансу. Було виготовлено серію малогабаритних приладів серії «Плазмон» на основі явища ППР, незначної ваги і собівартості (2 кг, менше 4 тис. євро) і з межами вимірювання 1,0...1,5, які мають меншу чутливість та точність результатів вимірювання, ніж закордонні аналоги. Основною частиною цих приладів є біосенсор, який дає можливість реєструвати зміну в аналіті за рахунок вимірювання основних оптичних параметрів.

					БР. 6.050802.051.008 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		11

# РОЗДІЛ 1. ФІЗИЧНІ ОСНОВИ ПОВЕРХНЕВОГО ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСУ

## 1.1. Хімічні та біологічні сенсори на основі поверхневого плазмонного резонансу

Поверхневий плазмонний резонанс - це порушення умови повного внутрішнього відбиття (ПВВ) на межі поділу двох середовищ: щільнішого та менш оптично щільного. Під час появи поверхневого плазмонного резонансу велика частина енергії світла, яке падає на поверхню металевої плівки елементу ППР-сенсору, трансформується в енергію плазмонів і як результат інтенсивність світла, яке відбивається різко спадає. Спадання електричного поля хвилі у напрямку, перпендикулярному межі поділу, відбувається за експонентою.

Рецептор - це прошарок органічних молекул, які випадковим чином взаємодіють з аналітом, концентрацію яких в розчині треба виміряти. На рис.1.1 показана схема моніторингу зміщення кривої ППР при наявності в ньому аналіта [20]. Світло проходить через прозоре середовище 1 з великим показником заломлення і попадає на металеву плівку 2, на якій розташований чутливий шар ліганду 3, з яким взаємодіють частинки аналіту 4.

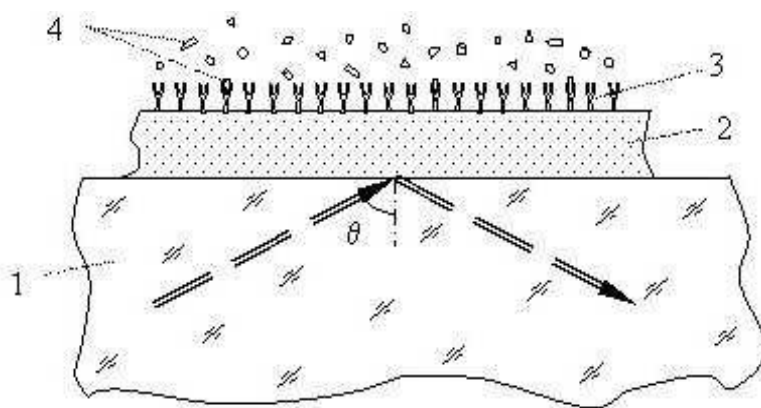


Рис. 1.1. Схема моніторингу характеристик ППР при наявності рецептора на поверхні чутливого елементу

Така ж сама технологія застосовується і для хімічних сенсорів, а не тільки для біологічних. Відмінність в тому, що для хімічних сенсорів не застосовують ліганд (біорецепторний шар). В даному випадку досліджують зміну показника заломлення методом поступового заміщення над металевим шаром, котрий має пламони (ПНШ) буфера і газу або розчину хімічної речовини, які досліджуються. Буферний розчин чи газ застосовують для того, щоб очистити ПНШ.

Розглянемо стандартну технологію застосування ППР для біосенсора [20]. На чутливій поверхні ППР сенсора розміщують спеціальну протічну чарунку, яка приєднується до складу структури регулювання потоку рідини, яка досліджується за допомогою ін'єкційного клапану і перистальтичного насосу. Оскільки протічна чарунка і трубки дуже тонкі, всі рідини пропускаються через вузький фільтр і дегазують. Під час досліджень чарунку через яку протікає процес та чутлива поверхня в першу чергу промиваються близько 5 хвилин буферним розчином (рис. 1.2, фаза I).

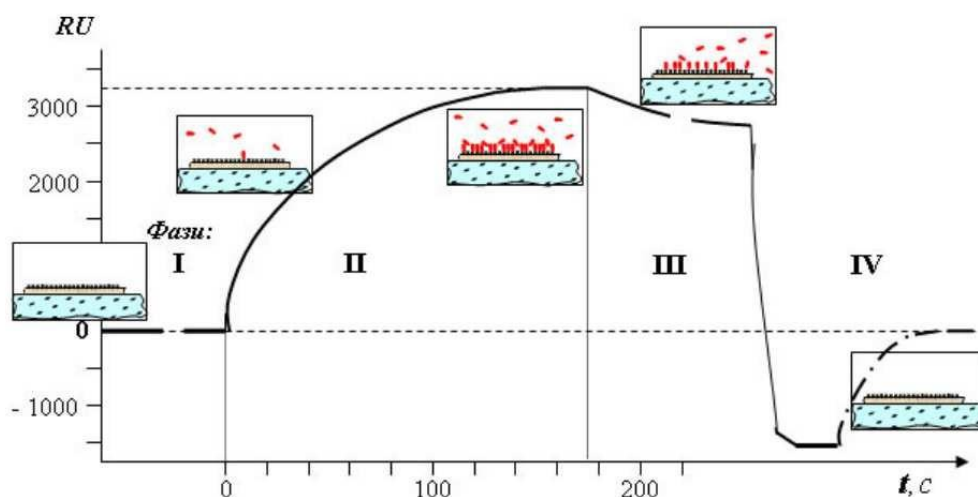


Рис. 1.2. Часова залежність зміщення резонансу ППР

Під час біохімічних досліджень як правило проводять попередній цикл. В даному циклі через чарунку протікає для початку розчин протеїну, який залишається молекулярним шаром на поверхні плівки, виготовленої із золота, потім пропускають розчин таких біохімічних молекул, для яких потрібно

вивчити взаємодію з молекулами або частинками аналіту. Вони прилучаються до протейну і створюють ліганд. Ця процедура зазвичай протікає 3-5 годин.

У Фазі II через чарунку пропускають певний об'єм рідини з аналітом, який задається на початку і починається дослідження.

Частинки аналіту не миттєво приєднуються до ліганду. Тому криву ППР треба вимірювати декілька разів, кожного разу досліджуючи за розрахунками вимірювання максимально точне положення мінімуму ППР, а тоді вже будувати правильний графік відповідно до часу. Мікропроцесор здатний керувати даними процесами автоматично.

В процесі наступної фази інжекція аналіту перестає діяти, але продовжується протікання чистої рідини. Дія приєднання майже зупиняється, протікають лише процеси дисоціації. Дослідження кривої на цій фазі дозволяє розрахувати постійні дисоціації. Під час наступної фази через чарунку пропускають розчин елюента, рідини, яка одразу змушує ослабити хімічну взаємодію між аналітом і лігандом. Елюент вимиває аналіт, майже не впливаючи на ліганд.

Наступним кроком слідує регенерація біочутливої поверхні, водночас з якою положення мінімуму ППР зобов'язане повернутись у положення, яке було задане на початку дослідження. Після чого можна розпочинати наступний цикл вимірів хімічного зв'язку ліганду з іншим аналітом, але за інших умов. Таким чином можна провести більше, ніж 50 різних вимірів, не змінюючи ліганд.

Процес зростання зміщення мінімуму ППР показує швидкість протікання хімічних реакцій приєднання аналіта до ліганду.

Таким чином, за рахунок дослідження показника зміщення мінімуму характеристики відбиття і залежності положення кута зсуву від часу є можливим:

1. Визначати присутність в розчинах біохімічних, хімічних речовин і частинок (бактерій, вірусів, токсинів, антитіл);
2. Розрахувати концентрацію в розчинах біохімічних, хімічних речовин і частинок (бактерій, вірусів, токсинів, антитіл);

					БР. 6.050802.051.008 ПЗ	Арк.
						14
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

3. Вивчати швидкість протікання біохімічних реакцій і її залежність від всіляких факторів.

Отже, ППР сенсори можна використовувати для досліджень в області біохімії, для визначення забруднень, які завдають шкоду екології, шкідливих та отруйних домішок в воді, яка призначення для вживання людиною, для контролю різноманітних інгредієнтів в молочній продукції, пиві, вині, в бензині, а мастилах для автомобілях і т.п. Виникла можливість максимально швидко побачити наявність шкідливих бактерій, вірусів, токсини, ГМО, біохімічних речовин в рідинах при різних умовах[21,22].

Аналізуючи існуючі найбільш розповсюджені типи сенсорів можна сказати, що найбільш перспективним шляхом розвитку створення аналітичних приладів є вдосконалення приладів, які вже існують та розробка нових приладів, які базуються на явищі ППР, тому що метод ППР дає можливість отримати суттєво малу межу детектування при дослідженні оптичного показника заломлення речовин, які досліджуються.

## 1.2. Взаємодія електромагнітного поля з металом

Реакцію вільних носіїв заряду, які знаходяться в металі на зовнішнє електричне поле та фізику природи діелектричної константи металу є можливим описати за допомогою рівнянь Максвелла. Для того, щоб побачити як взаємодіє вектори електричної та магнітної індукції з векторами напруженості відповідних полів виводиться співвідношеннями, які зважають на реакцію середовища

$$D = \varepsilon_0 E = \varepsilon_0 E + P, \quad (1.1)$$

$$B = \mu \mu_0 H, \quad (1.2)$$

де,  $D$  – вектор електричного зсуву, Кл/м<sup>2</sup>;

$E$  – вектор напруженості електричного поля, В/м;

$H$  – вектор напруженості магнітного поля, А/м;

					БР. 6.050802.051.008 ПЗ	Арк.
						15
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		



$B$  – вектор індукції магнітного поля, Тл;

$P$  – вектор поляризації середовища, який дорівнює добутку густини електричного заряду на величину його зміщення:  $P = p \cdot x$ ;

$\epsilon_0$  – діелектрична проникність вакууму, Ф/м;

$\mu_0$  – магнітна проникність вакууму, Гн/м;  $\epsilon$ ,

$\mu$  – відносні діелектрична та магнітна проникності, відповідно.

Для того, щоб оцінити характер реакції електронного газу на дію електромагнітних хвиль видимого діапазону потрібно використати елементарну теорію електропровідності[23-25]. Вірогідність того, що електрон у металі буде мати енергію  $E$  можна побачити за допомогою розподілу Фермі:

$$\omega(E) = \frac{1}{e^{(E-E_f)/kT} + 1}, \quad (1.3)$$

З розподілу Фермі бачимо, що електрони заселяють комірки з енергією, котра нижче енергії Фермі  $E_F$ , які для металів s-групи знаходяться всередині сфери у  $k$ -просторі (сфери Фермі). Електрони в електричному полі набувають додаткової енергії, а внаслідок дефектів кристалічної ґратки металу та розсіювання на фононах позбуваються цієї енергії. Як наслідок це призводить до зсуву сфери Фермі на величину  $\Delta k$ , яку отримуємо виразом:

$$\Delta k = -\frac{eE}{\hbar} \tau, \quad (1.4)$$

З виразу можна побачити, що додаткова середня швидкість, яку електрони набувають під впливом електричного поля  $\Delta v$ , виводиться напруженістю електричного поля та ефективною масою електрона.

$$\Delta v = -\frac{eE}{m^*} \tau, \quad (1.5)$$

де,  $\Delta v$  – додаткова середня швидкість електронів, м/с;

$e$  – елементарний електричний заряд,  $e = 1,60218 \cdot 10^{-19}$  Кл;

$m^*$  - ефективна маса електрона у металі, кг;  $\tau$ - середній час між актами розсіювання, с;

					БР. 6.050802.051.008 ПЗ	Арк.
						16
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

$\hbar$  – стала Планка,  $\hbar = 1,0546 \cdot 10^{-34}$  Дж·с.

Тому, якщо густина струму  $j = \sigma \cdot E$ , питома електропровідність  $\sigma$  можна розрахувати за формулою:

$$\sigma = n \frac{e^2}{m^*} \tau, \quad (1.6)$$

де,  $n$  – концентрація електронів у металі, м-3;

Після проведення досліджень і отримання експериментальних значень електропровідності маємо можливість розрахувати середнє значення часу між процесами розсіювання. Показник періодичності процесів розсіювання має бути відповідним до оберненої частоти коливань випромінювання, яке є збудником електронного газу. При цьому є можливість для резонансного переходу енергії від фотонів до носіїв заряду у металі.

Явище ППР практикується у сенсорних приладах, тому що частота поверхневого плазмону є занадто чутливою до перемін константи поширення, яка характеризується діелектричною проникністю, а також відносною магнітною проникністю середовища, зміна яких сильно впливає на поширення поверхневої електромагнітної хвилі, що можна виміряти рефрактометричними методами.

### 1.3. Типи плазмонів

Плазмони утворюються в твердих тілах внаслідок групових коливань електронів, які знаходяться в зоні провідності відносно іонів. Плазмон це квазічастинка, яка виникає в напівпровідниках та провідниках. Поверхневі плазмони являють собою хвилі перемінної щільності електричного заряду, котрі мають можливість виникати і поширюватись в електронній плазмі вздовж поверхні металу. Поверхневий плазмон поширюється вздовж межі провідника і діелектрика, при цьому електричне поле, яке перпендикулярне до поверхні поділу, спадає по експоненті по тому наскільки сильно він стає далі

					БР. 6.050802.051.008 ПЗ	Арк.
						17
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

від поверхні. Частота плазмону є рівною частоті плазми [26]. Плазмони відіграють суттєве значення у властивостях металів, які спостерігаються в оптиці. Електромагнітна хвиля з нижчою частотою, ніж частота плазмону віддзеркалюється від поверхні металу, а з вищою частотою проходить крізь метал.

Існує два головних види поверхневих плазмонів (ПП): локалізовані та протяжні. Протяжний ПП (ПППР) описується як більш класичний, тому що про нього знали раніше, ніж локалізований. Його можна розглянути як поперемітну електромагнітну хвилю в двовимірному електронному газі, який спостерігається на поверхні між металом та діелектриком. З іншого боку локалізовані ПП стали відомими лише протягом останніх років. Вони спостерігаються в металах, структура яких за розміром є меншим, ніж половина довжини хвилі електромагнітного випромінювання, котре збуджує. В обох типах падаюча електромагнітна хвиля повинна бути поляризованою в площині падіння. Якщо розглянути протяжний плазмонний резонанс, то там плазмон поширюється вздовж поверхні між діелектриком та металом на дистанцію від 10 до 100 мкм. Взаємний зв'язок між поверхнею металу, яку обмежують ЕМ хвилі та молекулярний шар в наслідок спричиняє зсув в плазмонному резонансі, який спостерігається в трьох режимах: телевізійним методом, зміщенням довжини хвилі та зміною кута. Перший режим описує, як світло при сталій довжині хвилі, а також при сталому куті падіння використовується для опромінення двовимірного матеріалу. В останніх двох режимах, досліджується як світло відбивається від поверхні металу і описується функцією від довжини хвилі або як функція від кута падіння.

Для локалізованого ППР, світло вступає в зв'язок з частинками значно меншими від довжини хвилі світла, яке падає на ЧЕ. В результаті чого виникає плазмон який коливається навколо наночастинки з частотою ЛППР. Схоже до ПППР, ЛППР вразливий до змін в місцевому діелектричному середовищі. В більшості випадків, науковці досліджували зміни в локальному діелектричному середовищі завдяки ЛППР вимірюванням зміщенню довжини хвилі, також є

					БР. 6.050802.051.008 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		18

можливим вимірювання методом визначення кута зміщення. Обидва режими мають змогу давати дані для термодинаміки та кінетики в теперішньому часі для процесів поєднання. ПППР спектроскопія в порівнянні з ЛППР спектроскопією має вищу чутливість до зміни показника заломлення середовища, яке знаходиться поза системою та відгук стає приблизним до значення при вимірюванні короткого діапазону змін показника заломлення що належить адсорбованому молекулярному шару. Це як наслідок суттєво меншої чутливості ЛППР сенсорів, ніж у сенсорів ПППР, тому що ефективна значення заглиблення ЕМ поля в приблизно 50 разів коротше. Окрім того, нові відкриття в літографічній і синтетичній техніці виготовлення дає можливість налаштувати довжину хвилі локалізованого резонансу також в областях від видимої до ІЧ ЕМ спектру, для різних форм, розміру та матеріалів наночастинок які забезпечують ЛППР. Це дає можливість до більшої свободи дій при створенні експериментів з ЛППР сенсором.

#### **1.4. Умови існування поверхневого плазмонного резонансу**

Поверхневий плазмонний резонанс (ППР) це явище порушення умови повного внутрішнього відбиття, коли велика частина енергії світла, яке падає на поверхню металу трансформується в енергію плазмонів, в результаті чого інтенсивність світла, яке відбивається від поверхні металевої плівки різко падає. ППР спостерігається за умови повного внутрішнього відбиття і визначається деяким кутом під яким відбивається світло та величиною показника заломлення речовини біля поверхні металу.

Поверхневий плазмон на пряму не зв'язаний з ЕМ випромінюванням в середовищі, яке контактує з металом, тому що швидкість світла більша за швидкість плазмону. Технічний метод, який дає змогу застосовувати поверхневі плаزمони в області оптики, який бере за основу повне внутрішнє відбиття. При спостереженні повного внутрішнього відбиття вздовж відбиваючої світло поверхні, поширюється електромагнітна хвиля, швидкість

					БР. 6.050802.051.008 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		19

світла при цьому більша за швидкість хвилі і залежить від кута під яким падає світло на поверхню. Якщо при деякому куті падіння швидкість розповсюдження цієї хвилі стає однаковою зі швидкістю поверхневого плазмону на поверхні металу, то є змога побачити, що повне відбиття не виконується і відбиття перестає бути повним, з'являється поверхневий плазмонний резонанс. Проте в металічних нанорозмірних системах з'являється модифікація групових електронних збуджень. Через досить малі розміри системи потреба до однаковості швидкості поширення збудження і електромагнітної хвилі стає непотрібною, це і слугує причиною, чому поверхневі плазмони на пряму пов'язані з випромінюванням, яке збуджує плазмон [27].

Збудження ППР має значний вплив при таких умовах:

1. Падаюче світло на поверхню металу - поляризоване;
2. Вектор електромагнітної хвилі лежить в площині падіння, а в свою чергу вектор магнітного поля паралельний поверхні металу;
3. Проекція хвильового вектору фотонів світла  $k_x$  на площину металевої плівки є рівною хвильовому вектору поверхневого плазмону  $k_{SP}$ .

Отже, для того, щоб відбулося збудження поверхневих плазмонів потрібно, щоб джерело світла було поляризованим у площині падіння та довжина його хвилі має бути однаковою з довжиною хвилі поверхневого плазмону.

### 1.5. Способи збудження поверхневих плазмонів

Найбільш розповсюджений спосіб збудження поверхневих плазмонів здійснюється з використанням призми зв'язку і явища повного внутрішнього відбиття (ПВВ). Маємо дві оптичні схеми для реалізації цього способу збудження – геометрія Кречмана [28] і геометрія Отто [29]. В першому способі за умови ПВВ призма з великим показником заломлення  $n$  з'єднана з метал-діелектричним хвилеводом, що формується з тонкої металевої плівки, яка має

показник діелектричної проникності  $\epsilon_m$  та товщину  $d$  і нескінченним діелектриком з показником заломлення  $n_d$  (рис. 1.3).

Задля забезпечення існування ПВВ повинна задовільнятися умова  $nd < n_p$ . В той час коли електромагнітна хвиля, яка поширюється в призмі, починає падати на металеву плівку, певна частка світла відбивається в призму, а інша частина розповсюджується в металі як електромагнітна хвиля неоднорідної природи [30].

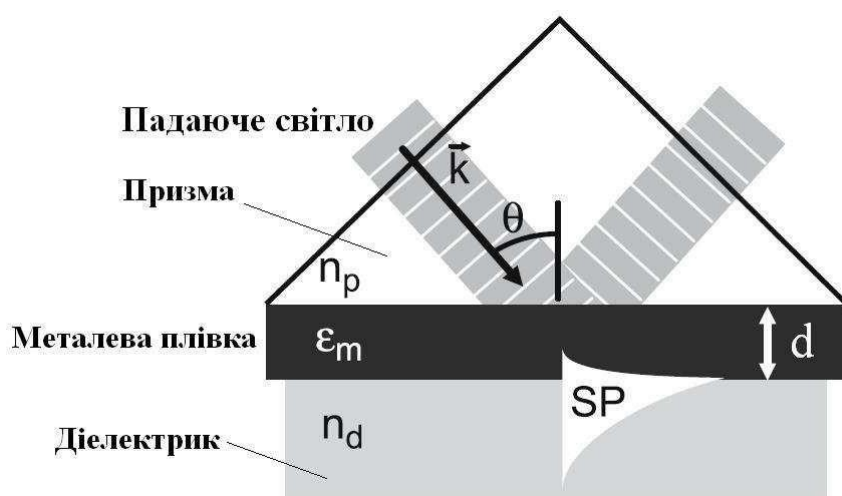


Рис. 1.3. Схема збудження поверхневих плазмонів в геометрії Кречмана у випадку порушеного повного внутрішнього відбиття

Ця неоднорідна електромагнітна хвиля по експоненті спадає у напрямку, який перпендикулярний до границі поділу призма-метал і має назву еванесцентної хвилі(загасаючої). Якщо металева плівка є досить тонкою, то еванесцентна хвиля проходить через металеву плівку і вступає у зв'язок з поверхневим плазмоном на його поверхні на зовні. Константа розповсюдження поверхневих плазмонів  $\beta_{SP}$ , а тобто її значення залежить від того чи є діелектрик на іншому боці металеві плівки і яке значення його діелектричної проникності, а також залежить від частоти ЕМ випромінювання, яка збуджує поверхневий плазмон та значення діелектричної проникності металічної плівки.

$$\beta^{SP} = \beta^{SP_0} + \Delta\beta = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_d \varepsilon_m}{\varepsilon_d + \varepsilon_m}} + \Delta\beta, \quad (1.7)$$

де,  $\beta^{SP}$  – константа розповсюдження поверхневих плазмонів;

$\beta^{SP_0}$  – константа поширення поверхневих плазмонів, що розповсюджуються вздовж хвилеводу метал-діелектрик, коли немає призми;

$\Delta\beta$  – параметр, що зважає на остаточну товщину металевої плівки і присутність призми;  $m$  – колова частота електромагнітного випромінювання, яка збуджує поверхневий плазмон, с-1;

$\varepsilon_d$  – діелектрична проникність діелектричного шару, Ф/м;

$\varepsilon_m$  – діелектрична проникність металевої плівки, Ф/м;

$c$  – швидкість світла в вакуумі,  $c = 2,9979 \cdot 10^8$  м/с;

Для підтримання умови передачі енергії еванесцентної хвилі поверхневому плазмону потрібно, щоб константа розповсюдження еванесцентної хвилі  $\beta^{EW}$  і константа поширення поверхневого плазмону  $\beta^{SP}$  дорівнювали за величиною (1.7), що можна побачити, якщо розглянути показник ефективного заломлення  $n_{ef}$  для оптичної системи (1.8) та (1.9).

$$\frac{2\pi}{\lambda} n_p \sin \theta = k_z = \beta^{EW} = \text{Re} \{ \beta^{SP} \} = \text{Re} \left\{ \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\frac{\varepsilon_d \varepsilon_m}{\varepsilon_d + \varepsilon_m}} + \Delta\beta \right\} \quad (1.8)$$

$$n_p \sin \theta = n_{ef}^{EW} = n_{ef}^{SP} = \text{Re} \left\{ \sqrt{\frac{\varepsilon_d \varepsilon_m}{\varepsilon_d + \varepsilon_m}} \right\} + \Delta n_{ef}^{SP}, \quad (1.9)$$

На рис. 1.4 можна побачити спектральну залежність показника ефективного заломлення для різноманітних кутів падіння електромагнітної хвилі на границю середовищ вода-золото у випадку призми зі скла ВК7 [31]. Для всіх розглянутих випадків довжин хвилі умова узгодження здійснена для одного кута при якому падає світло.

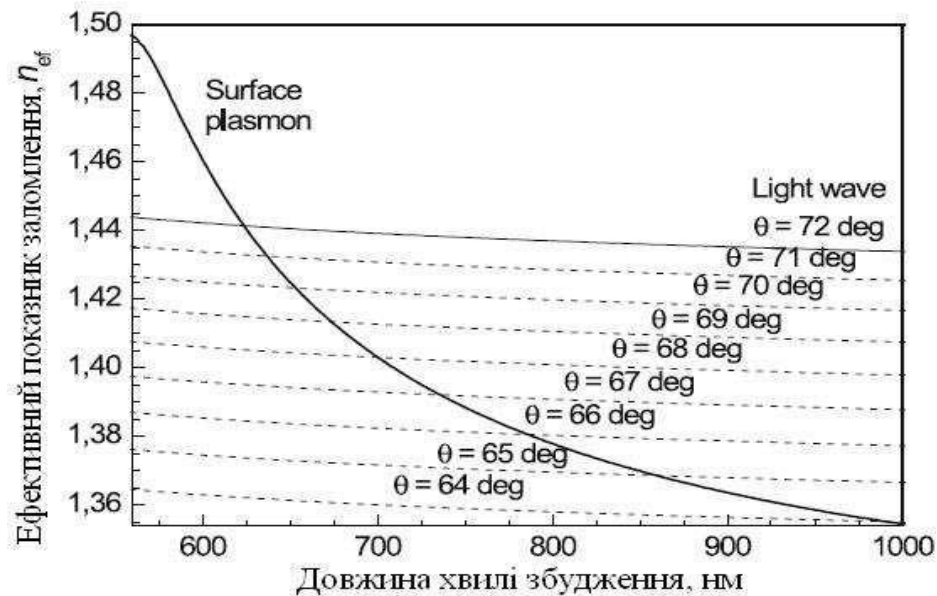


Рис. 1.4. Спектральна залежність показника ефективного заломлення

У випадку геометрії Отто призма з показником заломлення  $n_p$  з'єднана з хвилеводом діелектрик-метал, що представляє собою тонку діелектричну плівку з показником заломлення  $n_d$  ( $n_d < n_p$ ) і товщиною  $d$  і умовно нескінченним металом з діелектричною проникністю  $\epsilon_m$  (рис. 1.5).

В геометрії Отто хвиля світла, яка падає на границю розділу призма-діелектрик під таким кутом падіння, який більший за кут ПВВ для цих двох середовищ, створює вторинну еванесценту хвилю, що поширюється вздовж границі поділу між діелектричним шаром і призмою.

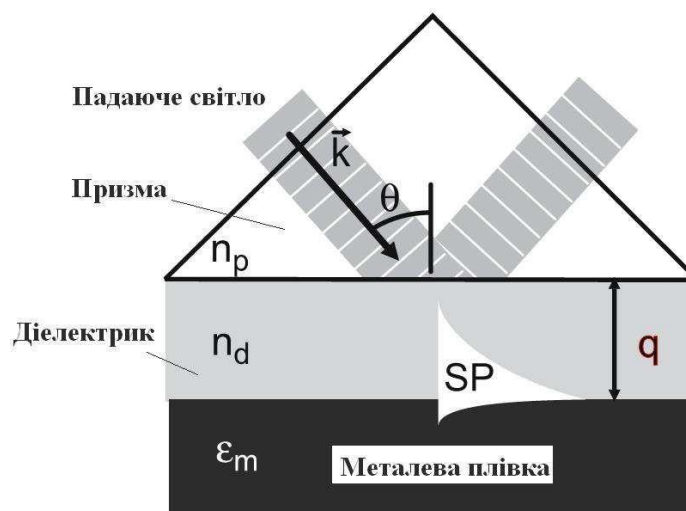


Рис. 1.5. Схема збудження поверхневих плазмонів в геометрії Отто за умови порушеного повного внутрішнього відбиття



Вимогою для переносу енергії від фотонів електромагнітного випромінювання, яке збуджується до поверхневого плазмону є рівне значення констант поширення еванесцентної хвилі і поверхневого плазмону. Спосіб порушення повного внутрішнього відбиття може бути використаний до такої геометрії й тоді коли маємо тонку плівку металу. Сполучення фотонів світла для симетричного чи асиметричного поверхневого плазмону в тонкій металевій плівці є можливим досягнути в такій геометрії, яка може замінити геометрію Отто (рис. 1.5), в котрій тонка металева плівка є заміною для нескінченного металу [32].

Взаємозв'язок між поверхневим плазмоном і електромагнітними хвилями за умови ПВВ маємо змогу дослідити, якщо використати теорію Френеля для багат шарового відбиття [33]. Характеристику відбиття  $R(\theta)$  можна порахувати як функцію кута падіння, для цього використати формули Френеля [34]. Для цього потрібно розглянути багат шарову планарну структуру, що являє собою набір  $1, 2, 3, \dots, j, \dots, m$  рівномірних шарів, які поміщені між двома нескінченими середовищами: зовнішнім середовищем (0) і підкладкою ( $m + 1$ ) (рис. 1.6). Припустимо, що усі середовища однорідні, ізотропні і лінійні, комплексна величина заломлення  $j$ -го шару є рівною  $N_j$ , а його товщина  $d_j$ . Комплексні величини заломлення середовища і підкладки рівні  $N_0$  і  $N_{m+1}$ .

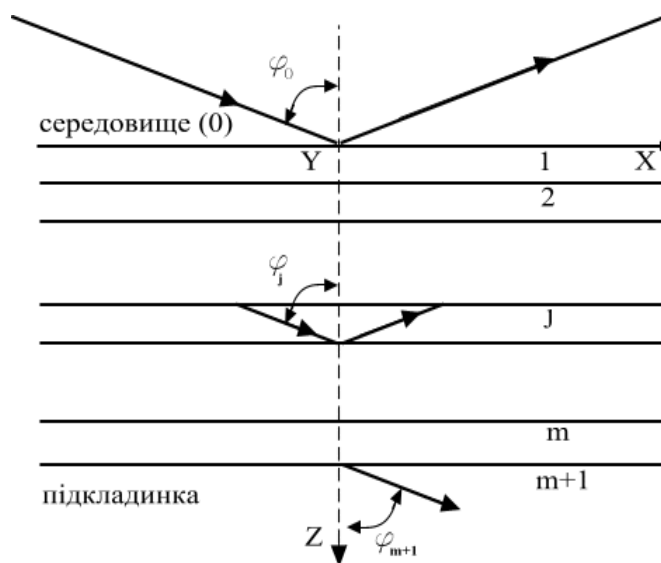


Рис. 1.6. Багатшарова структура, на якій показано проходження плоскою електромагнітною хвилею цієї структури

Способи збудження поверхневих плазмонів розділяють також за способом визначення мінімального значення характеристики відбиття  $R(\theta)$ , а саме:

1. Визначення положення кута мінімуму кривої ППР;
2. Визначення положення спектра мінімуму кривої ППР;
3. Визначення інтенсивності відбитого випромінювання в мінімумі характеристики відбиття  $R(\theta)$ .

Способи збудження мають різну чутливість та межу детектування до зміни ПЗ аналіту за рахунок адсорбції на поверхні ЧЕ хімічних речовин. Показник межі детектування має можливість визначати найменшу зміну ПЗ аналіту за умови, що кут зсуву мінімуму  $R(\theta)$  повинен перевищувати величину власних шумів ППР-сенсору. Технічні характеристики найбільш розповсюджених в світі способів збудження на основі ППР показані в таблиці 1.1.

Табл. 1.1.

Характеристики способів збудження поверхневих плазмонів в ППР-сенсорах

Вимірюваний параметр	Метод збудження	Розмірність чутливості (шуму)	Чутливість	Рівень шуму	Межа детектування, RIU	Посил.
Резонансний кут	Призмовий	град/RIU (градуси)	66	$1 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	[36]
			204		$5 \cdot 10^{-7}$	[37]
			160		$6 \cdot 10^{-7}$	[38]
			650		$1,5 \cdot 10^{-7}$	[39]
Резонансна довжина хвилі	Призмовий	нм/RIU (нм)	2750	0,019	$7 \cdot 10^{-6}$	[36]
			30000	0,075	$2,5 \cdot 10^{-6}$	[40]
			57000	0,014	$2,5 \cdot 10^{-7}$	[41]
Інтенсивність відбитого світла	Призмовий	% / RIU (%)	3900	0,20	$5 \cdot 10^{-5}$	[35]
			15000	0,15	$1 \cdot 10^{-5}$	
	Гратковий		4400	0,22	$5 \cdot 10^{-5}$	[42]

Зростання чутливості зменшує межі детектування, що дає більше користі, тому що виникає можливість досліджувати менші концентрації аналіту [35].

Отже, найменшу межу детектування можна отримати лише призмовим способом збудження з вимірюванням положення кута мінімуму кривої ППР.

Тому константа поширення поверхневих плазмонів дуже чутлива до перемін у розподілу показника заломлення, що можна продемонструвати, використовуючи теорію збурень. Зрушити поверхневі плазмони можна за допомогою сполучення призми і порушеного повного відбиття, дифракції на решітці металу, і сполученню між паралельними оптичними хвилями.

Отримати найбільшу чутливість можна використовуючи призмовий метод збудження.

## **1.6. Практичне застосування ППР-приладів**

### **В медицині**

Створення рецепторів, які відзначаються високою стабільністю дозволило проводити контроль лікарських препаратів максимально ефективно в процесі їх розробки та під час їх застосування. ППР-сенсори широко використовуються для розпізнання паразитів, бактерій та вірусів, а також для визначення нервової активності, групи крові та рівня глюкози. Варто відзначити використання ППР для спостереження та лікування онкозахворювань. Суттєве значення має визначення захворювань онкології на перших стадіях, що можна отримати завдяки технології ППР завдяки високій чутливості. ППР застосовується також для лікування деяких онкологічних захворювань, як при створенні лікарських препаратів так і для лікування.

**В сільському господарстві та для спостереження екологічного стану довкілля.**

ППР-прилади використовуються для якісного та кількісного аналізу складу повітря в навколишньому середовищі та парів, які виділяються з

					БР. 6.050802.051.008 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		26

органічних речовин, для контролю якості води та її структури, визначення іонів металів у питній воді та в продуктах призначених для харчування людей, для визначення кількості і присутності пестицидів у харчових продуктах. Також явище ППР застосовується в аналітичних приладах для визначення наявності вибухонебезпечних та отруйних речовин.

Зростання чутливості та точності вимірювання дає змогу розширити сферу практичного застосування ППР-приладів в приладобудівній промисловості, котрі є можливість застосувати для визначення наявності згубних летких речовин таких як бензин, метанол, ацетон в повітрі ділянок, які піддаються малярним роботам або в цехах, на виробництвах, які є шкідливими для здоров'я людини, а також пожежо- та екологічно небезпечними. Тому важливою науково-практичною проблемою є розробка способів застосування явища ППР для моніторингу концентрації шкідливих речовин і створенню датчиків задимленості.

### **Застосування приладів у промисловості.**

Ще однією проблемою, яка може бути вирішена, це моніторинг показника заломлення сучасних оптичних фотополімеризаційноздатних клейових структур для з'єднання оптичних деталей оптико-електронного виробництва.

Фотополімеризаційноздатні клейові композиції (ФПК) значною мірою застосовуються в точному приладобудуванні задля склеювання деталей оптики. Для склеювання таких деталей вони повинні відповідати таким вимогам [51]: прозорість і безбарвність; світлостійкість; схожість величини заломлення та спектральних характеристик клею та з'єднувальних деталей.

Процес полімеризації ФПК виникає під дією УФ-випромінювання в межах довжин хвиль від 250 до 400 нм. Значна більшість ФПК має вершину поглинання в межах 350-370 нм. Такий метод має певну кількість переваг у порівнянні з іншими методами з'єднання оптичних деталей і завдяки цьому а дає змогу:

					БР. 6.050802.051.008 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		27

- Скоротити час, який витрачається на операцію складання на кілька годин та усунути вплив температури з'єднувальних деталей.

Масильні вироби великою мірою застосовуються в транспортних приладобудівних підприємств для зниження тертя в механізмах редукторів та двигунів, а також при вдосконаленню деталей різанням. Беручи до уваги широку сферу застосування масильних матеріалів, існує задача контролювати їх якість під час виготовлення та використання. Велику частину масильних виробів складають моторні оливи. Автомобільна промисловість найбільше з усіх споживає моторні оливи. Через розвиток сучасної техніки та підвищення уваги до вимог дотримання екологічних стандартів і норм з'являється потреба у вдосконаленні моторних олив. Як результат зростає частка моторних олив з навичками до швидкого біорозкладання, проте така модернізація зменшує термін їх експлуатації. Збільшення потужності двигунів спричиняє збільшення навантажень температури на моторну оливу, що збільшує час протікання процесу її окислення. Для того, щоб запобігти випаданню в осад продуктів окислення варто додати в оливу мийно-диспергуючі присадки - поверхнево-активні речовини, які затримують продукти окислення в колоїдному стані. Отже, постає актуальне питання вивчення моторних олив під час їх експлуатації для визначення ступеню їх окислення та присутності продуктів зносу.

Аналіз джерел показав, що в процесі використання моторної оливи за рахунок окислення зростає її оптична щільність, яка отримується вимірюванням спектрів пропускання моторних олив. Такий спосіб дозволяє побачити стан окислення, але не допомагає у визначенні інформації про продукти зносу та окислення, які випадають в осад. Для вирішення цієї проблеми застосовують способи, які базуються на зважуванні, проте такі способи не мають змоги вимірювати незначні концентрації продуктів зносу та окислення та мають потребу у використанні більше часу для їх накопичення, що особливо не практично на етапі розробки механізмів машин з метою їх оптимізації для підвищення стійкості при експлуатації.

					БР. 6.050802.051.008 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		28

## РОЗДІЛ 2. АНАЛІЗ СХЕМ ТА ХАРАКТЕРИСТИК ПРИЛАДІВ НА ОСНОВІ ПОВЕРХНЕВОГО ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСУ

### 2.1. Принцип роботи приладів на основі поверхневого плазмонного резонансу

Значна більшість ППР-приладів створена за геометрією Кречмана (рис.2.1. а), яка побудована з джерела збудження поверхневих плазмонів 1, призми ПВВ 2 (середовище, яке має більшу щільність), ЧЕ 3 та фотоприймача 4. Найбільш розповсюдженими джерелами збудження поверхневих плазмонів є лазерні діоди. Принцип роботи ППР-приладів базується у знаходженні зміни показника заломлення (ПЗ) аналіту методом знаходження зміщення мінімуму характеристики відбиття  $R(\theta)$  в результаті цих змін. Характеристика відбиття  $R(\theta)$  – це залежність коефіцієнту відбиття  $R$  від кута падіння  $\theta$  цього світла на межі поділу середовищ ЧЕ-аналіт (рис.2.1, б).

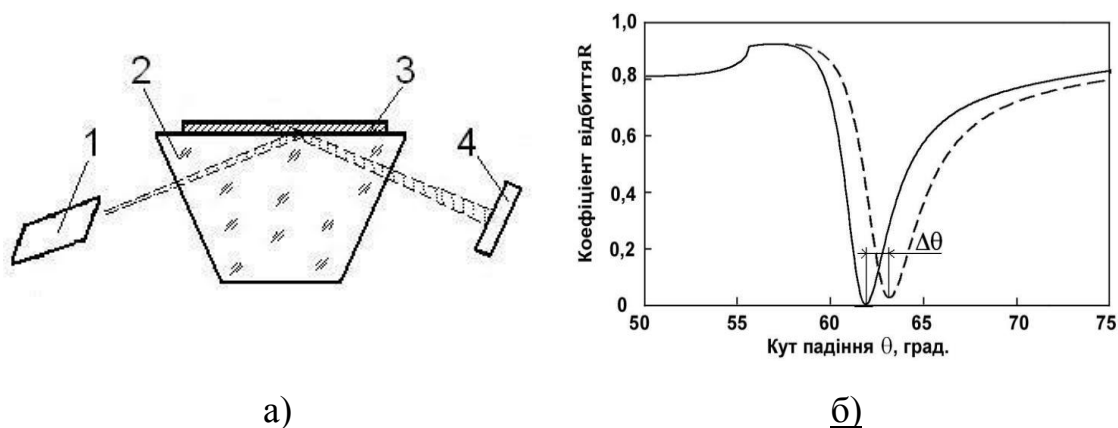


Рис. 2.1. Оптична схема ППР-сенсору з геометрією Кречмана (а) та графік залежності інтенсивності відбитого світла від кута падіння на ЧЕ (б)

Величина ПЗ аналіту має зв'язок із показником мінімуму характеристики відбиття  $R(\theta)$  через параметри складових оптичної схеми приладу, таких як показники заломлення ЧЕ, довжина хвилі лазера, аналіту та призми ПВВ. Зміна цих складових під час вимірювання зсуву мінімуму  $R(\theta)$ , збільшує складову

шуму у сигналі на виході фотоприймача та створює похибку вимірювання, таким чином зменшується чутливість сенсору і точність вимірювання ПЗ аналізу.

Якщо металева плівка ЧЕ є досить тонкою ( $< 200$  нм), то велика частина загасаючої електромагнітної хвилі в металі доходить до протилежної поверхні цієї плівки. Від електричної поляризації цього середовища, а саме від діелектричної константи, залежить розташування мінімального значення характеристики відбиття. Таким чином, ППР буде чутливим до властивостей такого середовища, яке має контакт з металом.

При заміні показника заломлення або параметрів металічної плівки, який розташований над металевою плівкою середовища, положення мінімуму характеристики відбиття суттєво зміщується. Саме тому на початку дослідження кривих ППР описувалось лише як занадто чутливий метод вивчення оптичних властивостей та характеристик плівок металу і стану поверхонь металів. Але пізніше почали використовувати як один з найточніших методів рефрактометрії, а саме отримання значень показників заломлення для газів і рідин. Тому завдяки цьому метод ППР розпочали застосовувати для розрахунку концентрації розчинених речовин в рідинах, які певним чином змінюють значення показника заломлення світла в розчинниках для рідин.

Графік характеристики відбиття при ППР можна побачити в одному з двох режимів. Якщо піддати опроміненню плівку з металу світлом широкого діапазону хвиль при постійному куті падіння, то будемо бачити ППР, як резонансний мінімум в розподіленні спектральної інтенсивності світла, яке відбивається (рис. 2.2,а) [54]. По осі абсцис величини хвильового числа  $k$  в см<sup>-1</sup>, по осі ординат – коефіцієнт відбиття  $R$ . Чутливість отримання змін показника заломлення в даному випадку можна визначити як мінімальний спектральний зсув мінімуму ППР, який маємо можливість зареєструвати.

Фактори, від яких залежить чутливість та точність, можна поділити на дві категорії за джерелом виникнення: зовнішні та внутрішні. Внутрішні чинники, пов'язані з особливістю будови ППР-приладу, а саме: роздільна здатність

					БР. 6.050802.051.008 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		30

механізму для зміни кута падіння світла лазера на ЧЕ, довжина хвилі лазера, товщина, склад та стан поверхні ЧЕ.

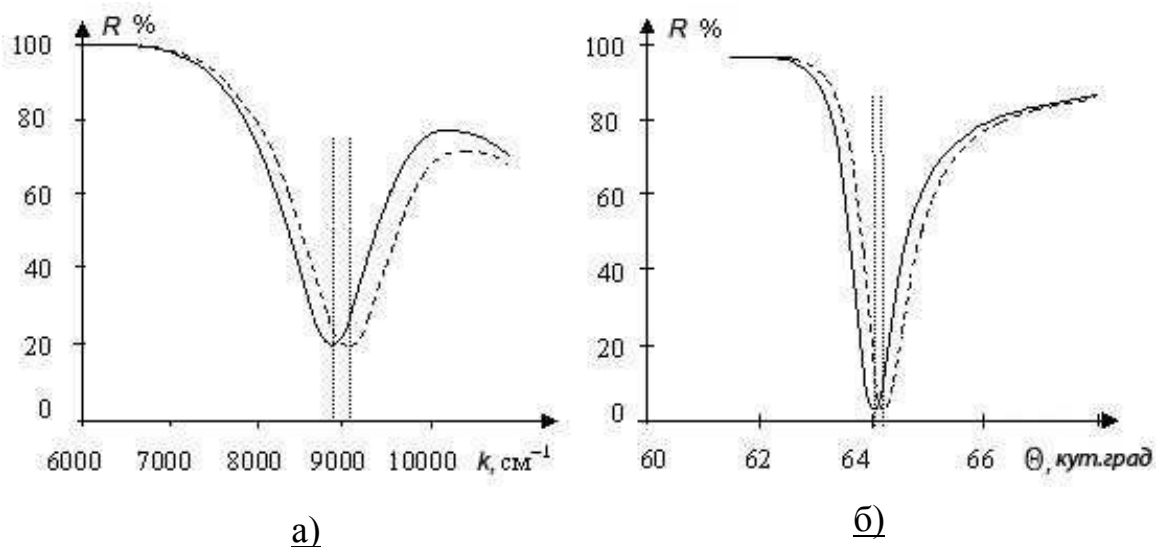


Рис. 2.2. Графіки при різних режимах спостереження характеристик відбиття при ППР

До головних зовнішніх факторів впливу належать: температура, тиск, вологість і вібрації приладу. Варіації температури викликають зміну складових оптичної схеми приладу та оптичних параметрів ЧЕ, тим самим змінюються показники заломлення. Також температурний фактор впливає на інтенсивність лазерного випромінювання та стабільність довжини хвилі. Надмірна вологість спричиняє зміну поглинання лазерного випромінювання та значень показника заломлення. Зміна тиску викликає зміну його щільності і тим самим зміну значення показника заломлення. Вібрації, які спричиняє робота приладу підвищують рівень шуму у сигналі, який вимірює інтенсивність відбитого світла.

## 2.2. Чутливість, роздільна здатність та точність приладу

У ППР-приладах з прямим перетворенням, значення показника заломлення аналіту на пряму змінює параметри світлової хвилі, а саме як інтенсивність, поляризація і фаза випромінювання, довжина і кут хвилі

					БР. 6.050802.051.008 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		31



збудження ППР (рис. 2.3, а). У ППР-біосенсорах, які вимірюють в основному концентрацію біологічних чи хімічних аналітів, сигнал через сполучення аналіту в елементі розпізнавання трансформується в зміни значення показника заломлення на поверхні сенсора, котрий потім модулює характеристики світлової хвилі.

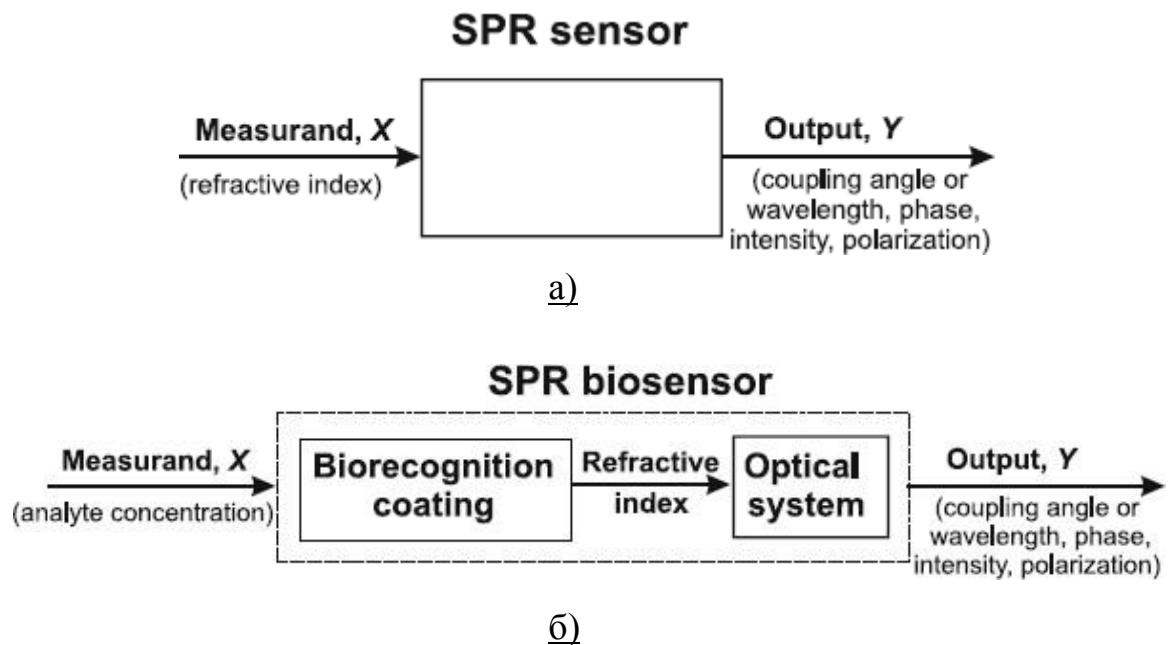


Рис. 2.3. Схема вимірювання для прямого перетворення вхідного сигналу (а)  
та для непрямого перетворення (б)

Аналіз похибок отриманих результатів вимірювання аналітичного приладу включає в себе визначення функції перетворення, яку отримуємо з чутливості  $S$  сенсору, тобто співвідношенням зміни результату вимірювання  $\Delta Y$  до зміни величини, яку вимірюють  $\Delta X$  (рис. 2.4), і характеризує його фізичний перетворювач:

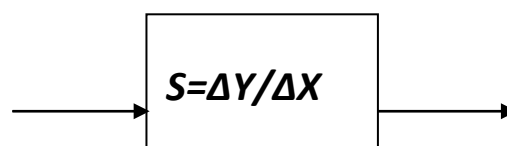


Рис. 2.4. Схема перетворювача

Чутливість ППР-сенсорів з призмовим збудженням за схемою Кречмана для сканування кута з механічною розгорткою при деякій зафіксованій довжині хвилі можна визначити як співвідношення між зміщенням кута положення мінімуму характеристики відбиття  $R(\theta)$   $\Delta\theta_{\min}$  та зміною значення ПЗ аналіту  $\Delta N_a$  (2.1), яка спричинила це кутове зміщення [55]. За допомогою формули (2.1) можна розрахувати чутливість сенсору в режимі вимірювання Multiple, а в режимі вимірювання Slope отримати чутливість можна співвідношенням між зміною коефіцієнта відбиття  $\Delta R$  або величини напруги на виході фотодіода  $\Delta U$  до зміни ПЗ аналіту  $\Delta N_a$  (2.2).

$$S_{\theta} = \frac{\Delta\theta_{\min}}{\Delta N_a}, \quad (2.1)$$

$$S_R = \frac{\Delta R}{\Delta N_a}, \quad (2.2)$$

$$S_U = \frac{\Delta U}{\Delta N_a}, \quad (2.3)$$

де,  $S_{\theta}$  – чутливість сенсору в режимі вимірювання Multiple;

$\Delta\theta_{\min}$  – зміщення положення кута мінімуму характеристики відбиття;

$\Delta N_a$  – зміна ПЗ аналіту;

$S_R$  – чутливість сенсору в режимі вимірювання Slope;

$\Delta R$  – зміна коефіцієнту відбиття при зміні значення показника заломлення  $\Delta N_a$ .

Для того, щоб проаналізувати чутливість за ходом графіка залежності відбиття  $R(\theta)$  вистачає розрахувати крутизну нахилу графіку зліва (2.3). В такій ситуації взаємозв'язок між параметрами чутливості можна побачити завдяки співвідношенню (2.4).

$$S_s = \frac{\Delta R}{\Delta\theta_{\min}} = \frac{\Delta U}{\Delta\theta_{\min}}, \quad (2.3)$$

$$S_R = S_{\theta} * S_s, \quad (2.4)$$

де,  $S_s$  – крутизна нахилу графіку зліва залежності відбиття  $R(\theta)$ .

Виробники приладів ППР для того, щоб оцінити межі детектування застосовують положення зміщення мінімуму характеристики відбиття  $R(\theta)$  у

відносних величинах для вимірювання кутів RU ( $RU = 8.3 \times 10^{-5}$  кутових градуса, що являє собою еквівалент адсорбції одного пікограму чутливої речовини на поверхні ЧЕ площею  $1 \text{ мм}^2$ ), яка була придумана і застосована шведською фірмою BIACORE. Інші розробники та науковці досліджують межу детектування в абсолютних значеннях ПЗ RIU (refractive index unit). Варто сказати, що зміна кута прямопропорційна значенню концентрації аналіту в об'ємі, який досліджується. Саме тому в рідинах, чутливий елемент реагує виключно на поглинання аналіту та зміну ПЗ. У середовищі газу можна спостерігати адсорбцію елементів аналіту на поверхні чутливого елемента, що спричиняє збільшення концентрації в зоні, яка знаходиться біля поверхні чутливого елемента, якщо порівняти з об'ємом. Як наслідок ЧЕ реагує на поглинання аналіту та зміну ПЗ і також на товщину шару, який підлягає адсорбції на поверхні ЧЕ. Значення адсорбції шару залежить від властивостей та матеріалу поверхні, а саме пористості та шорсткості.

Підвищення пористості поверхні ЧЕ дає змогу збільшити відгук ЧЕ завдяки збільшенню площі ефективної поверхні взаємодії з аналітом. Чутливість ППР-сенсорів ще можна розрахувати за допомогою форми і ширини резонансної кривої. Таким чином напрямок суттєвого зростання чутливості базується на використанні методів звуження кривої ППР. Це стає можливим завдяки розміщенням в області близької до поверхні ЧЕ голографічних і дифракційних структур [56]. Звуження резонансного спектру досягається способом збільшення довжини хвилі лазерного випромінювання та використання біметалічних шарів золото-срібло на поверхні чутливого елемента [57].

### **Роздільна здатність приладів**

Роздільну здатність можна визначити за допомогою межі детектування, яка розраховується завдяки значенню рівня шуму досліджуваного сигналу. Отже, потрібно оцінити основні джерела шуму, які присутні в приладі. Основним сигналом, який несе інформацію є інтенсивність відбитого світла в

					БР. 6.050802.051.008 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		34

положенні мінімуму резонансної кривої, враховуючи це рівень шуму розраховується шумом в сигналі інтенсивності світла, яке відбивається. Світло, коли проходить через складові оптичної схеми сенсору, починає збільшувати шумову складову за рахунок коливань геометричних та оптичних параметрів цих складових. Розглянемо елементи з яких складається оптична схема, котрі найбільше впливають на рівень шуму досліджуваного сигналу. Цими складовими є джерело збудження поверхневих плазмонів в тонкій металевій плівці та фотоприймачі, які вимірюють інтенсивність відбитого світла.

Джерелом світла є напівпровідниковий лазерний діод, а характеристиками, які оцінюють рівень шуму, є довжини хвилі випромінювання та коливання інтенсивності, яке є відповідним до величини струму, який протікає через кристал лазерного діоду, який випромінює та геометричних розмірів оптичного резонатора[58]. Значення струму при постійній напрузі живлення отримується завдяки визначенню температури кристалу, при підвищенні якої збільшується кількість неосновних носіїв струму, і, як наслідок, росте загальний струм. Підвищення температури через об'ємне розширення має вплив на геометричні розміри резонатора, що змінює довжину хвилі і при зростанні струму в подальшому спричиняє зрив генерації: у лазера зникає властивість когерентності.

Фотоприймачем слугує напівпровідниковий фотодіод з кремнія. Шуми фотоприймача зв'язані з флуктуаціями його провідності і котрі мають три складових, які визначені механізмами виникнення флуктуацій: генераційно-рекомбінаційний шум, тепловий шум та дробовий шум[59]. Значення теплового шуму пропорційне температурі напівпровідника (2.5). Дробовий шум пропорційний струму, який протікає у напівпровіднику. Генераційно-рекомбінаційний шум пропорційний швидкості появи неосновних носіїв заряду в напівпровіднику, яка зростає зі збільшенням температури:

$$\bar{U}_T^2 = 4 \cdot k \cdot T \cdot R \cdot \Delta f, \quad (2.5)$$

де,  $\bar{U}_T^2$  – середньоквадратичне значення напруги теплового шуму, В;

k – стала Больцмана;

					БР. 6.050802.051.008 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		35

$T$  – абсолютна температура напівпровідника, К;

$R$  – опір напівпровідника при температурі  $T$ , Ом;

$\Delta f$  – смуга частот вимірюваного сигналу, Гц.

Плюс до всього, створення випромінювання цими лазерами є можливим лише за умови, щоб струм через р-п перехід не перевищував максимально допустимий [60,61]. При зростанні температури пороговий струм збільшується, що спричиняє зниження інтенсивності випромінювання. У випадку, коли струм через р-п перехід інжекційного лазера стає значно більшим, ніж пороговий, генерація випромінювання зупиняється.

Отже, при аналізі основних джерел шуму було отримано, що причиною шуму є зростання температури, іншими словами температурний чинник. Тому одним зі способів зменшення межі детектування є зниження шумів завдяки конструкторсько-технологічних рішенням.

### **Точність вимірювання приладів**

Відгук сенсора  $Y$  до даного значення досліджуваної величини  $X$  можна вивести через передаточну функцію  $F$ ,  $Y = F(X)$ , яка розраховується за результатами калібрування сенсора або з його теоретичної моделі. Але значення досліджуваної величини  $X_{\text{вим}}$  є відмінним від істинного значення  $X_0$  на значення похибки вимірювання.

Значення похибки результату вимірювання є результатом дії різноманітних причин, які спостерігаються в процесі вимірювання. За джерелом виникнення поділяють на три групи причини похибки вимірювання: інструментальну, методичну і похибку зчитування результату. За іншою системою, похибки класифікують за характером проявлення та способом проведення вимірювання: систематичні, випадкові, основні та додаткові [62].

Методична похибка виникає внаслідок недоліків методу вимірювання і методів застосування засобів вимірювання. При непрямих вимірюваннях методичні похибки викликають закономірності, які поєднують постійні параметри та виміряні величини з кінцевим результатом вимірювання, які були

					БР. 6.050802.051.008 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		36

отримані непрямым методом. Прилади, в яких використовується призмовим метод збудження машинально отримують величину показника заломлення аналіту  $n_a$  та його зміну  $\Delta n_a$  відносно виміряних параметрів характеристики відбиття як інтенсивність відбитого світла в точці  $R_{min}$ , положення кута мінімуму  $\theta_{min}$ , ширини характеристики відбиття та ін. Сталими параметрами для розрахунку  $\theta_{min}$  та  $\Delta \theta_{min}$  в значеннях  $n_a$  та  $\Delta n_a$  є значення показника заломлення призми  $n_p$ , оптичні постійні сенсора  $kM$ ,  $nM$  та  $dM$  і довжина хвилі лазера  $\lambda$ .

Інструментальна похибка виникає внаслідок відхиленням геометричних та оптичних характеристик складових конструкції сенсору. Для ППР-сенсору подібними похибками є: розбіжність значень геометричних розмірів деталей оптичної схеми сенсору, розбіжність довжини хвилі лазера від значення, яке задано в паспорті приладу, розбіжність значення показника заломлення оптичної схеми сенсору від заданих значень. Побудова графіка характеристики відбиття здійснюється завдяки зміні довжини хвилі лазерного випромінювання, яке збуджує ППР з фіксованим кроком або кута падіння та вимірюванні в те же час інтенсивності випромінювання, яке відбивається від чутливого елементу.

Похибка обробки результату складається з двох частин: похибка аналого-цифрового перетворення дослідженого значення інтенсивності відбитого світла від сенсору і похибка отримання положення кута мінімуму характеристики відбиття. Похибка отримання мінімуму характеристики відбиття можна зменшити математичною обробкою результатів вимірювання [63].

При аналізі режимів роботи та конструкції сенсору із властивістю сканування кута дійшли до висновку, що головними конструкторсько-технологічними чинниками, які мають вплив на функцію перетворення та природу значень основних похибок результату вимірювання є: довжина хвилі збудження, технологія виготовлення сенсора та його конструкція, параметри кінематичної схеми сенсора, температурний режим роботи, процес математичного аналізу результатів вимірювання та швидкість протікання

					БР. 6.050802.051.008 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		37

аналіту через вимірювальну кювету.

Отже, загальну похибку значення показника заломлення аналіту можна показати загальновідомою залежністю (2.6) для суми адитивних абсолютних похибок вимірювання [64].

$$\delta N = \sqrt{(\delta N_{\text{Ч}}^2 + \delta N_{\text{Т}}^2 + \delta N_{\lambda}^2 + \delta N_{\text{р}}^2 + \delta N_{\text{КС}}^2 + \delta N_{\text{П}}^2 + \delta N_{\text{ДП}}^2)} \quad (2.6)$$

де,  $\delta N_{\text{Ч}}$  – абсолютна похибка викликана конструкцією ЧЕ;  
 $\delta N_{\text{Т}}$  – абсолютна температурна похибка;  
 $\delta N_{\lambda}$  – абсолютна похибка апроксимації характеристики  $R(\theta)$ ;  
 $\delta N_{\text{р}}$  – абсолютна похибка викликана зміною тиску аналіту;  
 $\delta N_{\text{КС}}$  – абсолютна похибка кроку сканування по куту;  
 $\delta N_{\text{П}}$  – абсолютна похибка викликана конструкцією оптичної схеми;  
 $\delta N_{\text{ДП}}$  – додаткові абсолютні похибки.

Додаткові похибки вимірювання ПЗ з'являються внаслідок дії стохастичних процесів. Вплив додаткових похибок мінімізовується завдяки використанню додаткового устаткування та конструкцією сенсору.

Враховуючи велику кількість похибок вимірювання та їх різну роботу, в роботі [72] розглядаються способи зростання чутливості ППР-сенсорів та зниження абсолютних похибок вимірювання.

### 2.3 Аналіз задля оцінки абсолютних похибок вимірювання приладу з метою підвищення його точності та чутливості

Була розглянута багат шарова оптична система з 5 шарів з оптичними характеристиками  $n$ ,  $k$ ,  $d$  (Таблиця 2.1) для температури  $20^{\circ}\text{C}$  та довжини хвилі лазера  $\lambda = 650 \text{ нм}$  [65-67]. Схема збудження ППР, створена за геометрію Кречмана з призмою, яка має ПЗ пр, являє собою перший шар у вигляді умовно нескінченного середовища.

Оптичні параметри елементів моделі багатошарової системи ЧЕ

Назва шару	n		k	d
Призма 1 (К8-50)	1,5145		-	-
Призма 2 (Ф1-65)	1,6154		-	-
Металевий шар, Au	0,1831		3,4241	50
Діелектрик	nv		kv	dv
Проміжний шар	ne		ke	de
Аналіт 1(повітря)	1,0003		-	-
Аналіт 2 (вода)	1,3314		-	-

У другому металевому шарі здійснюється процес збудження поверхневих плазмонів з параметрами  $nM$ ,  $kM$ ,  $dM$ . Третій додатковий шар – це шар діелектрику з параметрами  $nv$ ,  $kv$ ,  $dv$ . Четвертий шар слугує для опису стану поверхні сенсора і представляє собою проміжний шар між сенсором та аналітом.

Отже, було обрано будову моделі оптичної системи та отримано оптичні параметри складових моделі для проведення в наступному етапі аналізу величини чутливості ППР-сенсору та похибок вимірювання ПЗ аналіту.

#### **2.4 Аналіз впливу товщини металевого шару ЧЕ на абсолютну похибку вимірювання.**

Величина трансформації енергії електромагнітної хвилі лазера, котра збуджує плазмон для геометрії ПВВ за схемою Кречмана суттєво залежить від величини товщини плівки металу. Для зростання інтенсивності збудження плазмонів, товщину металеві плівки  $dM$  обирають враховуючи розрахунки так [68], щоб значення інтенсивності світла, яке відбивається в мінімумі залежності  $R(\theta)$  прямувала до нуля. Є оптимальне значення товщини



металевого шару ЧЕ, яке визначається мінімальною величиною коефіцієнту відбиття  $R$  в мінімумі  $R(\theta)$  [69], але в такому випадку зміна товщини шару металу ЧЕ створює істотне спотворення (рис. 2.5).

Технологія створення ЧЕ для ППР-сенсорів дозволяє отримати похибку у величині товщини золотого шару ЧЕ в межах  $\pm 2$  нм, що було отримано з топології поверхні сенсора, яку було виміряно при використанні атомно-силової мікроскопії. Проведено моделювання задля знаходження відхилення товщини золотого шару ЧЕ від заданого паспортного значення, яке дорівнює 50 нм, це можливе якщо не змінювати інші параметри оптичної схеми сенсору (Рис. 2.6). З теоретичної залежності  $R(\theta)$  було отримано положення кута мінімуму та показник його відхилення:  $58,573 \pm 0,012$  градуса.

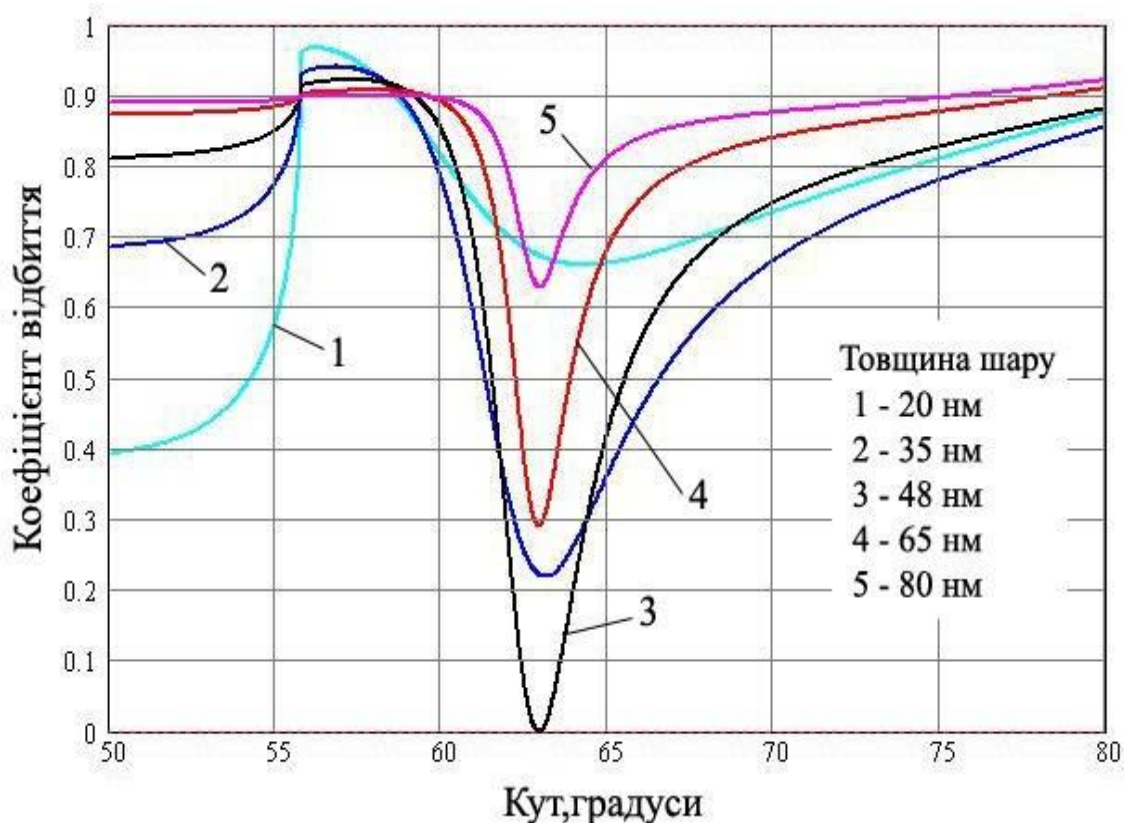


Рис. 2.5. Графіки залежностей  $R(\theta)$  для металевого шару із золота для різної товщини.

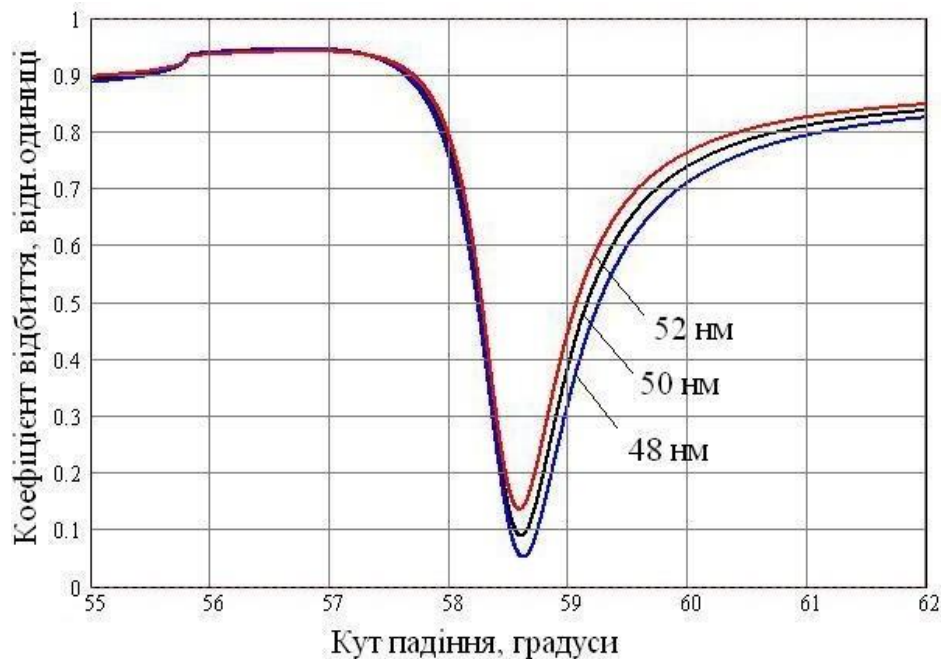


Рис. 2.6. Графіки залежностей  $R(\theta)$  для металевого шару із золота для товщини 50 нм та при відхиленні  $\pm 2$  нм.

Маючи значення оптичних коефіцієнтів було перераховано величину кута  $\theta_{\min}$  у величину ПЗ. Відхилення величини показника заломлення в даному випадку показало  $\delta NЧ = \pm 2 \cdot 10^{-4}$ . Це значення в 4 рази більше за рівень шумової доріжки приладу «Плазмон-6», який складає  $\pm 5 \cdot 10^{-5}$ . Величина даної похибки зменшується на порядок завдяки суперпозиції електромагнітних хвиль поверхневих плазмонів, які збуджуються на площі поверхні ЧЕ, яка дорівнює площі пучка лазерного випромінювання (5 мм<sup>2</sup>).

Базуючись на чисельний аналіз отримано, що значення відхилення товщини шару металу ЧЕ на  $\pm 5\%$  відрізняється від паспортного значення (50 нм) і тим самим обумовлює абсолютну похибку вимірювання показника заломлення  $\delta NЧ = \pm 3 \cdot 10^{-5}$ . Через те, що прилад «Плазмон-6» має можливість для того, щоб брати середнє значення результату вимірювання, тому цю похибку можна не враховувати.

Проте крім товщини на значення похибки ПЗ здійснює вплив шорсткості поверхні шару металу ЧЕ, тому потрібно здійснити моделювання

впливу шорсткості поверхні ЧЕ на чутливість ППР-сенсору та на абсолютну похибку вимірювання ПЗ аналіту.

## 2.5 Аналіз впливу шорсткості поверхні ЧЕ на абсолютну похибку вимірювання та на чутливість приладу

Для того, щоб оцінити вплив шорсткості поверхні на абсолютну похибку вимірювання ПЗ аналіту було застосовано модель з проміжним шаром, яка описує шорсткість поверхні ЧЕ. Такий шар побудований з речовини аналіту і з речовини матеріалу металевого шару ЧЕ і визначається оптичними параметрами  $n_e$ ,  $k_e$ ,  $d_e$ . Так як шорсткість визначається середньою висотою уср нерівностей поверхні відносно базової лінії 1 (2.7) і в найпростішому вигляді визначається, як сума висот вершин  $u_i$  відносно базової лінії та їх кількості  $m$  [70] запропонували створити 1-D модель шорсткості поверхні металевого шару ЧЕ, яка являє собою вершини конусної форми з висотою  $h_k$  та  $d_k$ . Для отримання оптичних параметрів проміжного шару  $n_e$ ,  $k_e$  була спроектована модель ефективного середовища Максвелла-Гарнетта, а товщина шару обраховується висотою вершини як  $d_e = d_k$  (2.7):

$$\frac{\varepsilon_e - \varepsilon_M}{\varepsilon_e + 2\varepsilon_M} = q_A \frac{\varepsilon_A - \varepsilon_M}{\varepsilon_A + 2\varepsilon_M}, \quad (2.7)$$

де,  $\varepsilon_e$  – ефективна діелектрична проникність проміжного шару;

$\varepsilon_M$  – діелектрична проникність металу ППР-сенсора;

$\varepsilon_A$  – діелектрична проникність аналіту;

$q_A = 0,61$  – відносна об'ємна частка аналіту в проміжному шарі.

Відносна об'ємна частка аналіту в проміжному рахувалася як співвідношення різниці елементарного об'єму проміжного шару  $V_{e0}$  та конуса  $V_k$  до елементарного об'єму проміжного шару (2.8):

$$q_A = \frac{V_{e0} - V_k}{V_{e0}} = \frac{h_k \cdot d_k^2 - 0.125 \cdot h_k \cdot d_k^2 \cdot \pi}{h_k \cdot d_k^2}, \quad (2.8)$$

Діелектрична проникність металевого шару ЧЕ обраховувалася комплексно як  $\varepsilon_M = \varepsilon_{MR} + i \cdot \varepsilon_{MI}$ , де  $\varepsilon_{MR}$  та  $\varepsilon_{MI}$ , відповідно, дійсна та уявна

					БР. 6.050802.051.008 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		42

частини діелектричної проникності  $\epsilon_M$ . Складові діелектричної проникності металу мають зв'язок з його показником заломлення через співвідношення (2.9):

$$\epsilon_{MR} = n_M^2 + k_M^2, \quad (2.9, a)$$

$$\epsilon_{MI} = 2 \cdot n_M \cdot k_M, \quad (2.9, б)$$

Обраховані значення оптичних параметрів проміжного шару мають такі значення  $n_e = 0,15647$ ,  $k_e = 2,26058$ . Параметри багат шарової системи для проведення моделювання показані в таблиці 2.2. Змінним параметром була товщина проміжного шару  $d_e$ . Товщина проміжного шару коливалася в діапазоні від 1 до 20 нм з кроком 1 нм. Результати розрахунків при моделювання зміни кутового положення мінімуму характеристики відбиття  $R(\theta)$  та її ширини на рівні 20% від максимуму коефіцієнта відбиття, змінюючи товщину проміжного шару ЧЕ, показано на графіках (рис. 2.7).

Табл. 2.2

Параметри багат шарової системи ЧЕ

№ шару	Назва шару	Позначення констант	Товщина, нм	ПЗ	Коефіцієнт екстинції
1	Призма	$n_p$	-	1,5145	0
2	Металевий	$n_M, k_M, d_M$	50	0,18309	3,24413
3	Проміжний	$n_e, k_e, d_e$	0...20	0,15647	2,26058
4	Аналіт	$n_A$	-	1,0003	0

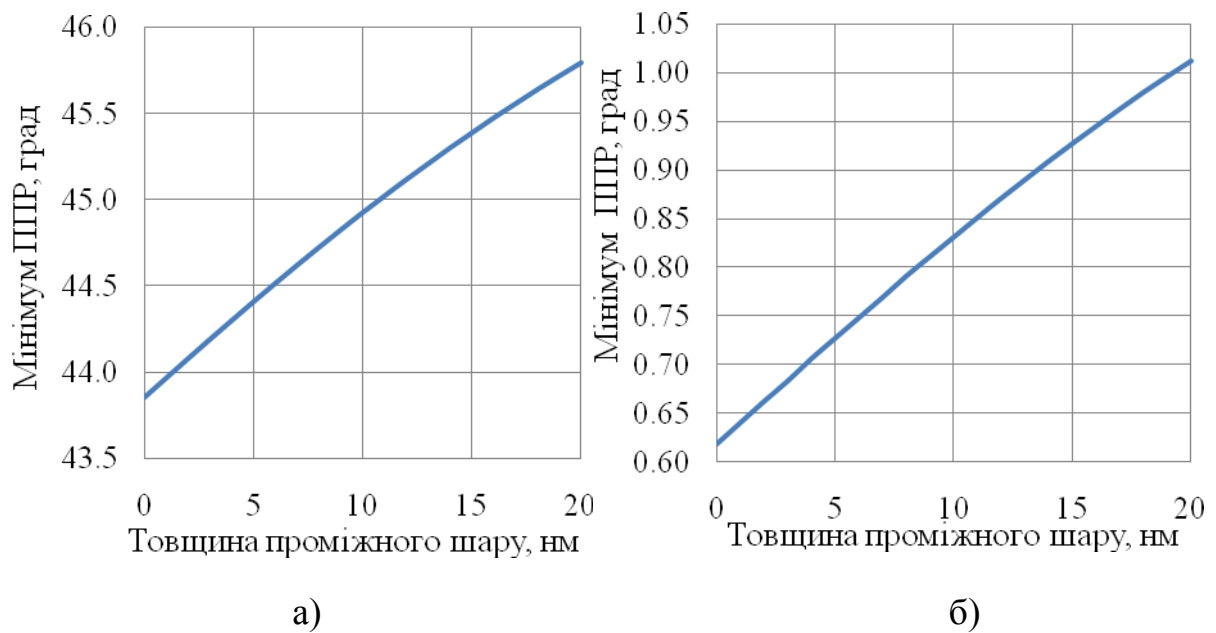


Рис. 2.7. Результати моделювання залежності кутового положення (а) та ширини (б) мінімуму характеристики відбиття  $R(\theta)$  від товщини проміжного шару ЧЕ.

На графіках можна побачити, що збільшення товщини проміжного шару, яка залежить від шорсткості поверхні ЧЕ або додаткового поруватого шару, спричиняє зсув положення мінімуму та розширення характеристики відбиття  $R(\theta)$ . На додачу, коли наноситься додатковий поруватого шар окрім зміни ефективного показника заломлення зростає площа ефективної взаємодії його з аналітом.

Для того, щоб визначити абсолютну похибку результату вимірювання, яка з'являється внаслідок неоднорідності поверхні металевого шару ЧЕ, було проведено [72] зміну ПЗ аналіту для таких значень, як  $dnA1 = 1 \cdot 10^{-3}$  і  $dnA2 = 1 \cdot 10^{-2}$  у параметри моделі та обраховано зміщення мінімуму характеристики відбиття  $R(\theta)$   $\Delta\theta_{\min}$  для даних значень при різній товщині проміжного шару. Абсолютна похибка розраховувалася як різниця між величиною зміщення при відсутності проміжного шару та величиною зміщення при наявності проміжного шару та була представлена у відносних одиницях (рис. 2.8).

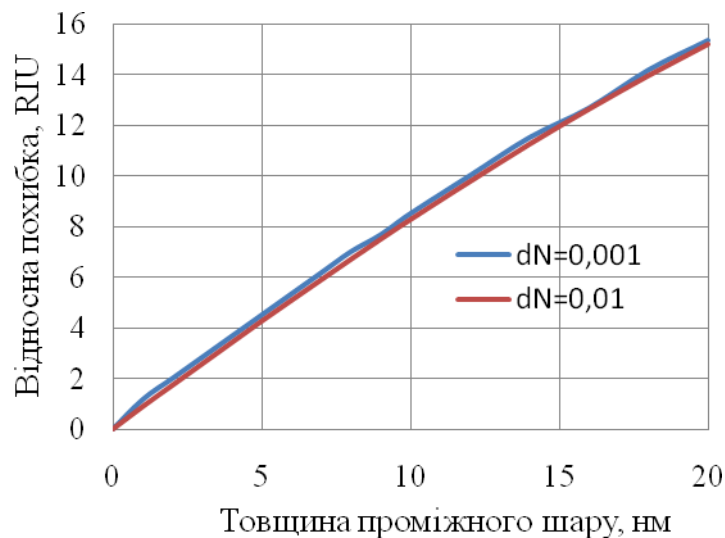
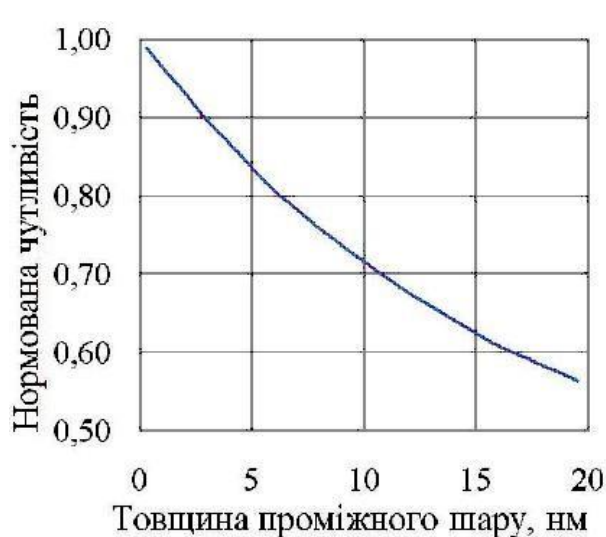


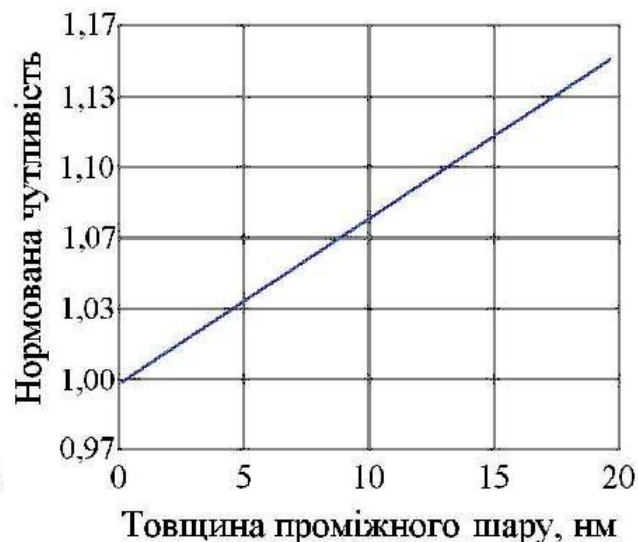
Рис. 2.8. Результати моделювання відносної похибки вимірювання ПЗ аналіту від товщини проміжного шару ЧЕ.

За результатами моделювання можна побачити, що для зміни ПЗ аналіту  $d_n$  від 0,001 RIU абсолютна похибка коливається відповідно в межах від  $4 \cdot 10^{-5}$  RIU до  $15 \cdot 10^{-5}$  RIU при зміні величини шорсткості поверхні ЧЕ від 5 до 20 нм.

Залежність чутливості ППР-приладу від неоднорідності поверхні металевого шару ЧЕ спричинена двома причинами: збільшенням товщини проміжного шару і зміною форми характеристики відбиття  $R(\theta)$ . Оскільки прилад «Плазмон-6» має два режими роботи Multiple та Slope, тому будемо мати дві залежності чутливості від товщини проміжного шару. Розширення характеристики відбиття  $R(\theta)$  (рис. 2.6, б) призводить до зменшення крутизни нахилу лівого схилу кривої (рис. 2.9, а), що зменшує чутливість в режимі Slope. Проміжний шар товщиною 20 нм знижує чутливість практично в два рази. Натомість в режимі Multiple збільшення проміжного шару підвищує чутливість (рис. 2.9, б) завдяки зростанню добутку  $n_{\text{дед}}$ , який відповідає за величину зміщення мінімуму характеристики відбиття  $R(\theta)$ .



а)



б)

Рис. 2.9. Результати аналізу залежності чутливості ППР-приладу в режимах Slope (а) та Multiple (б) від товщини проміжного шару.

За результатами аналізу можна сказати, що збільшення неоднорідності поверхні металевому шару ЧЕ викликає зростання величини абсолютної похибки вимірювання ПЗ аналіту та чутливість ППР-приладу в режимі вимірювання Multiple завдяки підвищенню товщини проміжного шару між металевим шаром ЧЕ та аналітом. В той же час чутливість в режимі Slope зменшується з 5 В/град до 2,6 В/град при збільшенні шорсткості поверхні ЧЕ від 0 до 20 нм, що обґрунтовується зменшенням крутизни лівого схилу характеристики відбиття  $R(\theta)$  в результаті її розширення. Варто сказати, що чутливість приладу падає на 2,2% за кожний додатковий нанометр висоти шорсткості.

Для збільшення точності вимірювання ПЗ аналіту та чутливості приладу в режимі вимірювання Slope потрібно знижувати шорсткість поверхні металевому шару ЧЕ. Досягнути цю ціль можна за допомогою розробки нових технологій нанесення на підкладку металевому шару ЧЕ. Така технологія має бути пояснена фізичними методами аналізу стану поверхні, а саме атомно-силовою мікроскопією.

## 2.6 Аналіз впливу додаткового діелектричного шару на поверхні ЧЕ на чутливість приладу.

Головним з методів збільшення чутливості приладів є створення додаткового діелектричного шару на поверхні металевого шару ЧЕ за допомогою полімерних матриць та оксидів металів. Збільшення чутливості отримуємо завдяки використанню додаткових пористих шарів оксидів металів, котрі наносяться на поверхню металевого шару. Завдяки зростанню взаємодії поверхні з електромагнітним полем поверхневого плазмону з аналітом та підвищенню концентрації газоподібного аналіту на поверхні ЧЕ за допомогою абсорбції молекул аналіту в оксидному шарі. При збільшенні товщини пористого діелектричного шару, зростає абсорбція молекул аналіту, і відповідно збільшується чутливість ЧЕ. Помітним недоліком такого методу модернізації ЧЕ є підвищення його загальної товщини та такі негативні наслідки: зміщення мінімуму характеристики відбиття  $R(\theta)$  в сторону більших кутів падіння, що тим самим знижує діапазон вимірювання приладу; зниження інтенсивності поля плазмону над поверхнею структури, що знижує рівень відгуку ЧЕ.

Для проведення аналізу того наскільки впливає додатковий діелектричний шар на поверхню металевого шару ЧЕ було здійснено моделювання характеристики залежності чутливості ППР-приладу від товщини цього шару (Рис. 2.10). Моделювання здійснювали для діелектричного шару зі значенням ПЗ  $n = 1,5$  та діапазоном його товщини від 0 до 250 нм. Зважаючи на обмежену технологію нанесення на поверхню ЧЕ однорідної структури діапазон товщини зовнішнього діелектричного шару має такі межі. Ступінь проникнення електричного поля відповідає довжині хвилі збудження поверхневих плазмонів. Для довжини хвилі 650 нм ступінь проникнення електричного поля складає 240 нм. Маємо деяке оптимальне значення товщини діелектричного шару, якому відповідає підвищення рівня відгуку ППР-сенсора близько до 15% (Рис.2.10).



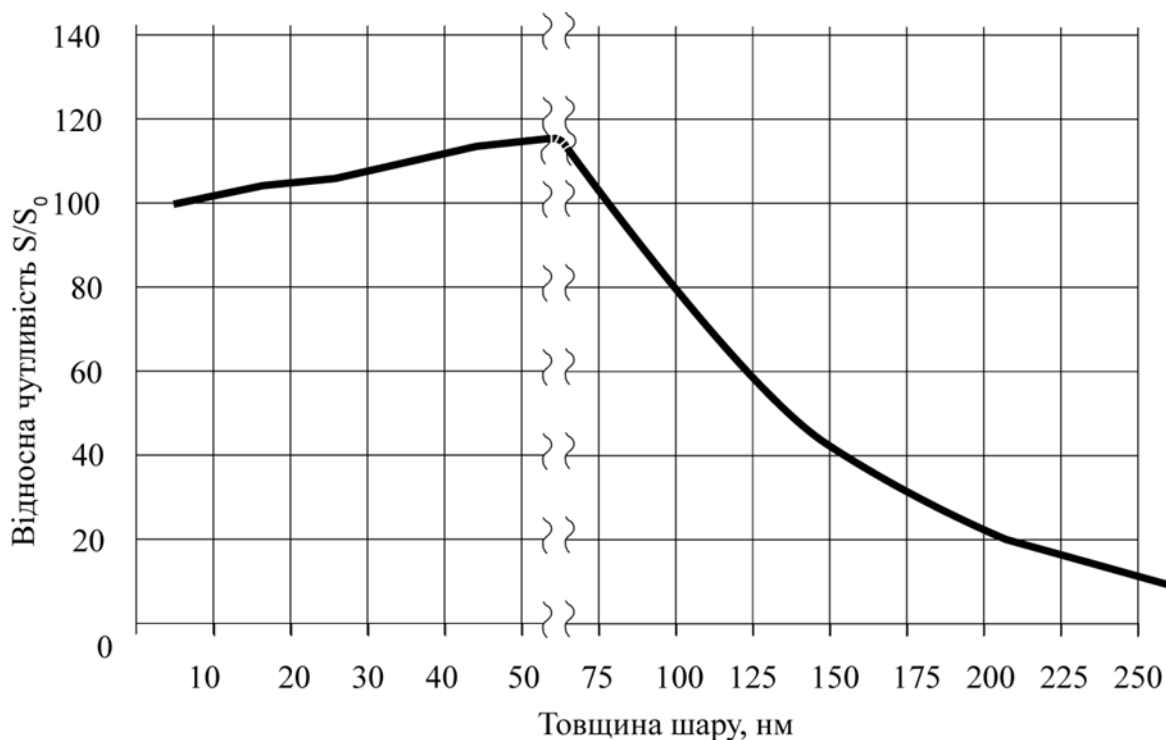
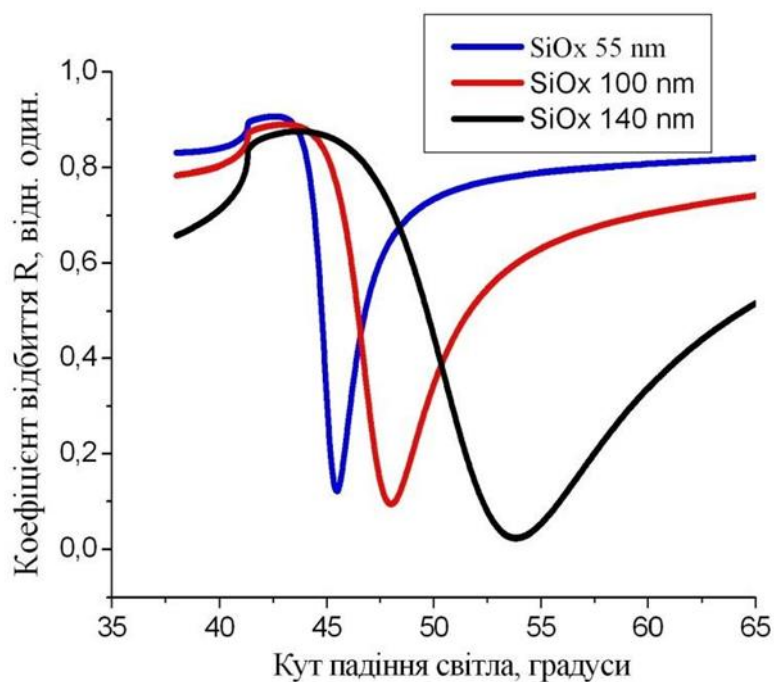


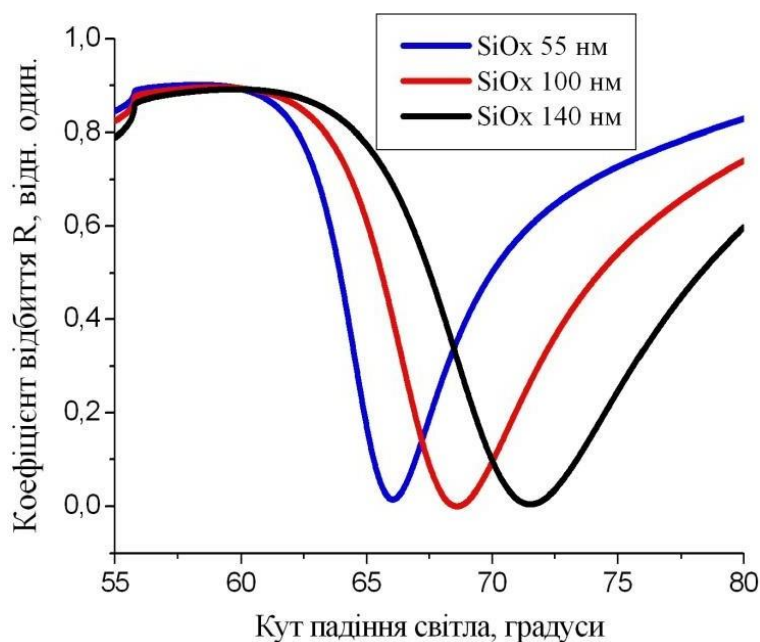
Рис. 2.10. Результати чисельного моделювання відносної чутливості від товщини додаткового діелектричного шару.

Також здійснили моделювання багатошарової структури ЧЕ ППР-сенсора у випадку, коли маємо додатковий діелектричний шар пористого оксиду кремнію. Метою такого аналізу було побачити діапазон допустимих товщин додаткового діелектричного шару. Дослідження було здійснено [72] для двох аналітів: газового середовища (Рис. 2.11, а) та рідинного середовища (Рис. 2.11, б). Початковими даними для обчислення були оптичні постійні призми Ф1-65 та К8-50 приладу, повітря, води та плазмон збуджуючого шару золота ЧЕ. Оптичні постійні додаткового діелектричного шару оксиду кремнію становили  $n_v = 1,4765$ ,  $k_v = 0$ . Аналіз здійснено для таких товщин діелектричного шару, як 140 нм, 100 нм та 55 нм.

Положення кутів мінімуму обрахованих залежностей відбиття допомагає побачити крайні межі товщини додаткового діелектричного шару на поверхні чутливого елемента для ППР-приладів серії «Плазмон».



а)



б)

Рис. 2.11. Характеристика залежності  $R(\theta)$  при зміні товщини додаткового діелектричного шару оксиду кремнію при аналізі повітря (а) та дистильованої води (б).

Отже, спираючись на аналіз можна сказати, що додатковий діелектричний шар на поверхні ЧЕ підвищує чутливість ППР-сенсору завдяки хвильоводного ефекту. Характеристика відбиття показала, що

максимальна товщина шару є обмеженою, через малий діапазон вимірювання кутів падіння приладу, що складає 100 нм і 140 нм для води і повітря, відповідно. До того в ролі діелектричного шару може виступати поруватий шар оксиду кремнію для підвищення чутливості ППР-приладу завдяки розвиненій поверхні.

## 2.7 Аналіз впливу довжини хвилі збудження на значення абсолютної похибки вимірювання та на чутливість приладу.

Змінюючи довжину хвилі збудження, отримуємо зміну ПЗ аналіту і елементів оптичної схеми вимірювального пристрою разом з ЧЕ. Саме тому маємо зміну форми характеристики відбиття (Рис. 2.12).

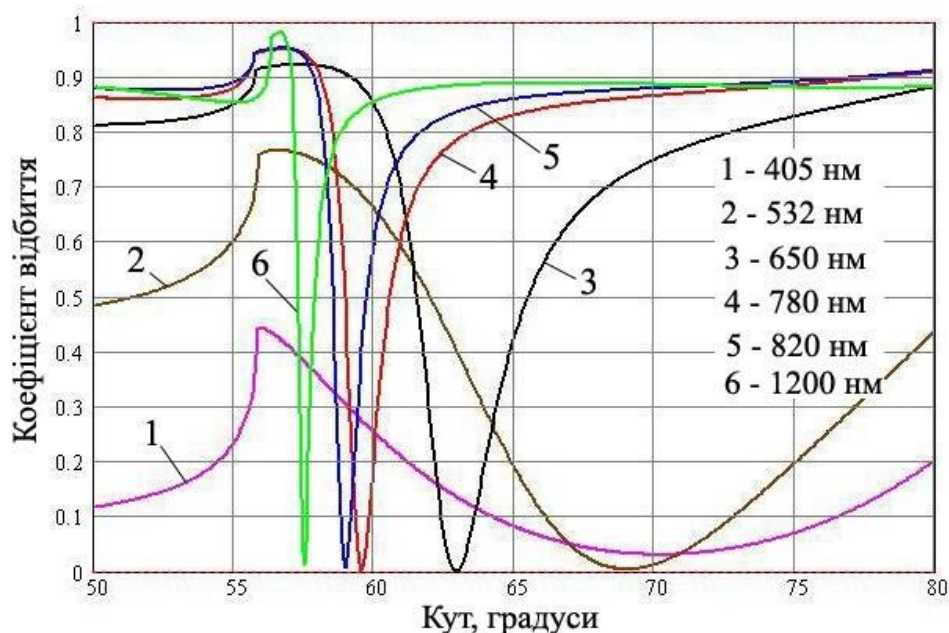


Рис. 2.12. Характеристики залежності  $R(\theta)$  для різних довжин хвиль оптичного діапазону для збудження ППР.

Змінюючи форму характеристики відбиття, отримуємо зростання абсолютної похибки вимірювання положення кута її мінімуму та до збільшення абсолютної похибки вимірювання ПЗ аналіту, яка при зміні

довжини хвилі збудження є потрібною для того, щоб мінімізувати великий крок кутового сканування ППР-приладу, котрий є результатом апроксимації результатів вимірювання та залежить від характеристики відбиття. Для обчислення значення абсолютної похибки було побудовано характеристики відбиття  $R(\theta)$  для діапазону довжин хвиль від 590 до 1200 нм. Величини оптичних постійних для моделювання отримані з джерел [66]. Товщина шару металу  $dM = 50$  нм, ПЗ аналіту  $nA = 1,0003$ . Межі діапазону довжин хвиль визначили завдяки розрахункам на минулих стадіях, які показали, що: при довжинах хвиль, які менші, ніж 590 нм, мінімум у характеристики відбиття  $R(\theta)$  зникає пік, а форма характеристики стає помітно несиметричною, при довжинах хвиль, котрі більші, ніж 1200 нм, коефіцієнт відбиття в мінімумі характеристики відбиття  $R(\theta)$  стає більшим за значення 0,2, тим самим зменшуючи динамічний діапазон кута вимірювання в режимі Slope.

Абсолютна похибка апроксимації має дві частини: методичну похибку та похибку, яка виникає внаслідок зміни товщини кривої характеристики відбиття  $R(\theta)$ . Методична похибка змінюється за рахунок симетричності характеристики відбиття  $R(\theta)$ , діапазону кута апроксимації та зв'язаного з ним його амплітудного значення. Задля зниження методичної похибки апроксимації при моделюванні, потрібно дотримувати таких двох умов:

- апроксимація здійснюється лише для мінімальних значень коефіцієнту відбиття  $R(\theta)$  (Рис. 2.13, б);
- характеристики відбиття  $R(\theta)$  мають майже симетричну форму, в області свого мінімуму [154].

Слід виконувати апроксимацію частинки характеристики в області мінімуму на рівні нижче, ніж 25% від максимуму характеристики відбиття  $R(\theta)$ . Коли описуються характеристики відбиття  $R(\theta)$  з чітко вираженою несиметричністю, найкращі результати дає таке ж асиметричне положення точок початку та кінця досліджуваної області кривої. В роботі [71]

					БР. 6.050802.051.008 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		51

розраховувався вплив величини полінома на похибку обчислення мінімуму завдяки апроксимації при довжині хвилі 650 нм. Автори праці [72] говорять, що найбільш надійним поліномом для апроксимації є поліном 2-го порядку, проте при асиметричності характеристики відбиття  $R(\theta)$  прийнятні результати маємо можливість побачити лише при суттєвому обмеженні висоти області апроксимації. В районі довжин хвиль, які застосовуються у моделюванні, характеристики відбиття  $R(\theta)$  значно змінює свою ширину, саме тому діапазон кута апроксимації було вибрано кратним товщині кривої характеристики відбиття  $R(\theta)$  по амплітудному рівню 20% (Рис. 2.13, а). Також було прийняте до уваги асиметричне положення точок початку та кінця досліджуваної області кривої. Отже, були закладені умови для зниження методичної похибки за рахунок невеликого розкиду амплітудного діапазону апроксимації в районі 10-25%.

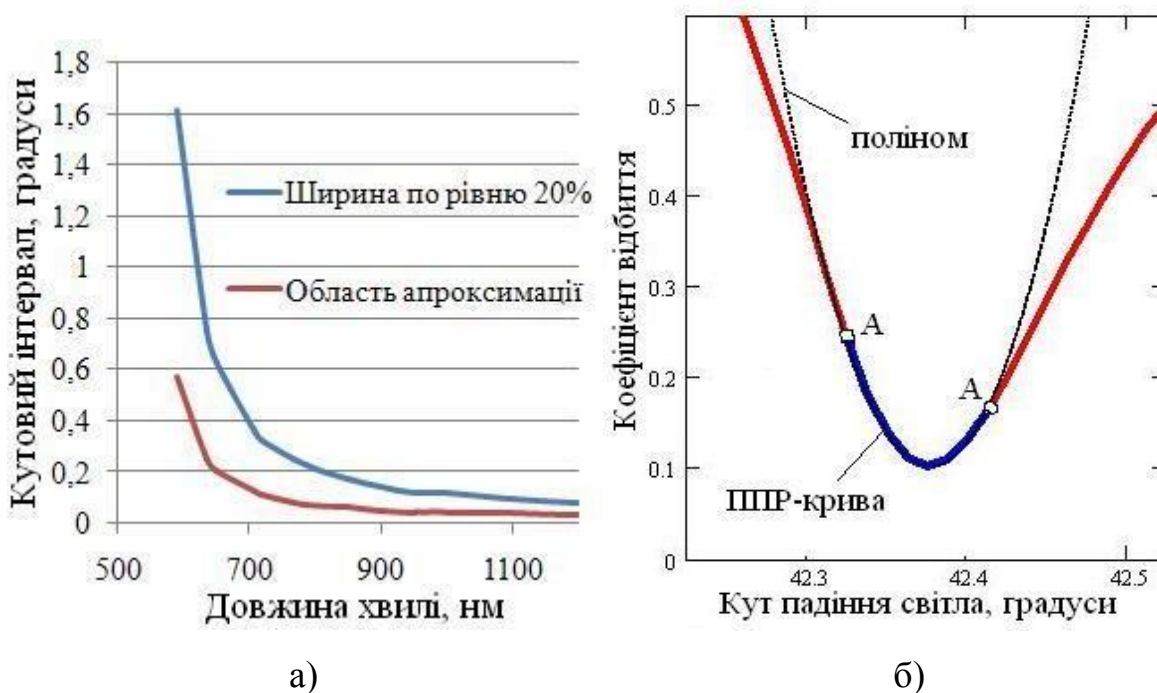


Рис. 2.13. Графіки характеристики відбиття  $R(\theta)$  та кутового діапазону апроксимації від довжини хвилі (а); апроксимація мінімуму (б) обчисленої залежності  $R(\theta)$  при асиметричному положенню точок початку та кінця досліджуваної області кривої (ділянка А-А).

Значення абсолютної похибки ПЗ аналізу розраховували [72] з різниці

					БР. 6.050802.051.008 ПЗ	Арк.
						52
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

між положенням кута двох характеристик відбиття  $R(\theta)$  для різної довжини хвилі: перша залежність була показана з кроком 0,02, і положення кута її мінімуму визначалось методом апроксимації, натомість друга була побудована з кроком 0,0001, і положення кута її мінімуму відповідало мінімальному значенню коефіцієнта відбиття. Внаслідок аналізу залежності абсолютної похибки апроксимації від довжини хвилі дійшли до такого висновку, що найбільше значення абсолютної похибки  $(20...21) \cdot 10^{-5}$  RIU отримуємо при довжині хвилі 650 нм лише при апроксимації поліномами 3-го та 4-го ступеню та при довжині 630 нм лише при апроксимації поліномом 2-го ступеню (Рис. 2.14).

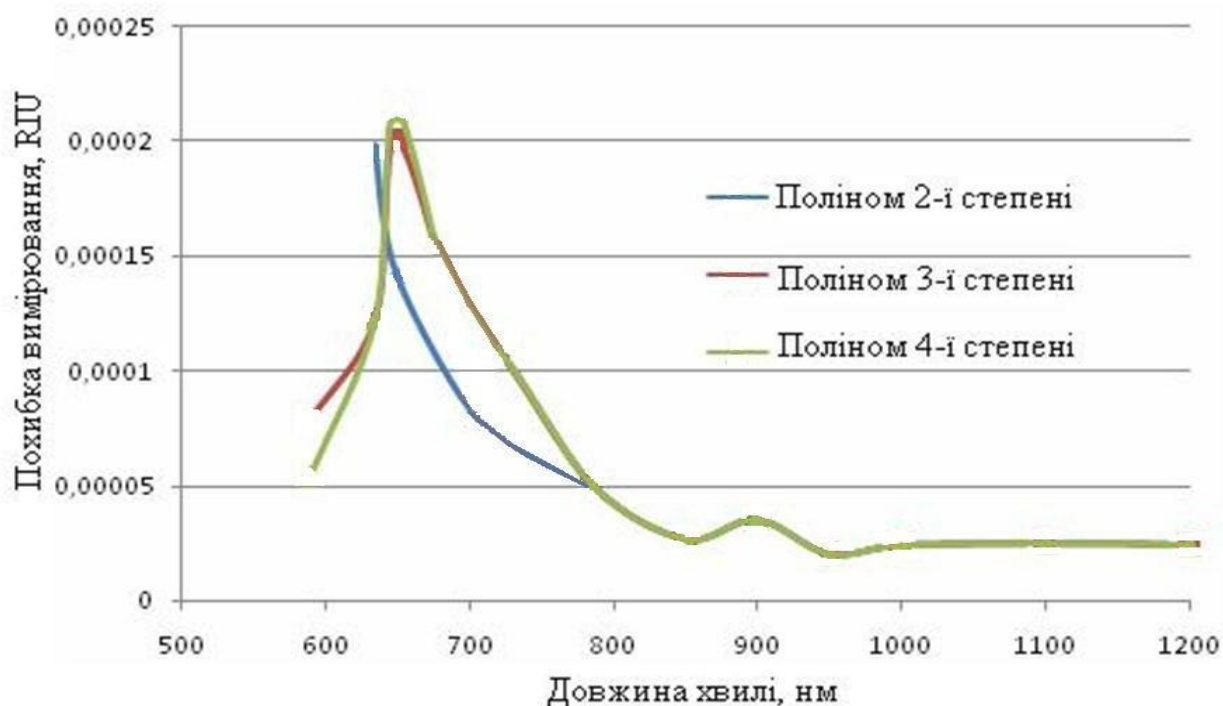


Рис. 2.14. Графіки залежності абсолютної похибки вимірювання ПЗ аналіту при діапазоні довжин хвиль від 590 нм до 1200 нм.

При зростанні довжини хвилі абсолютна похибка спадає по експоненті і в районі довжин хвиль 800...1200 нм розташовується в межах  $(2...3,5) \cdot 10^{-5}$  RIU, що можна обґрунтувати більш вузьким значенням характеристики відбиття  $R(\theta)$  в області мінімуму.

Зростання довжини хвилі має вплив на чутливість ППР-приладу за рахунок звуження характеристики відбиття  $R(\theta)$  та підвищення крутизни

					БР. 6.050802.051.008 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		53

характеристики, що спричиняє збільшення чутливості SS (Рис. 2.15, а). В режимі Multiple можна побачити зменшення чутливості  $S_\theta$  (Рис. 2.15, б). Отже, зміна чутливості SR в режимі Slope є непропорційною крутизні характеристики відбиття  $R(\theta)$ , а натомість знижується зі збільшенням довжини хвилі, так як положення робочої точки в режимі Slope залежить від зміщення  $R(\theta)$ .

Зростання довжини хвилі від 650 до 1200 нм збільшує чутливість приладу в 5 разів: з 5 В/град до 25 В/град та знижує абсолютну похибку вимірювання ПЗ аналіту в 6 разів: від  $\pm 6,1 \cdot 10^{-5}$  до  $\pm 1,2 \cdot 10^{-5}$ .

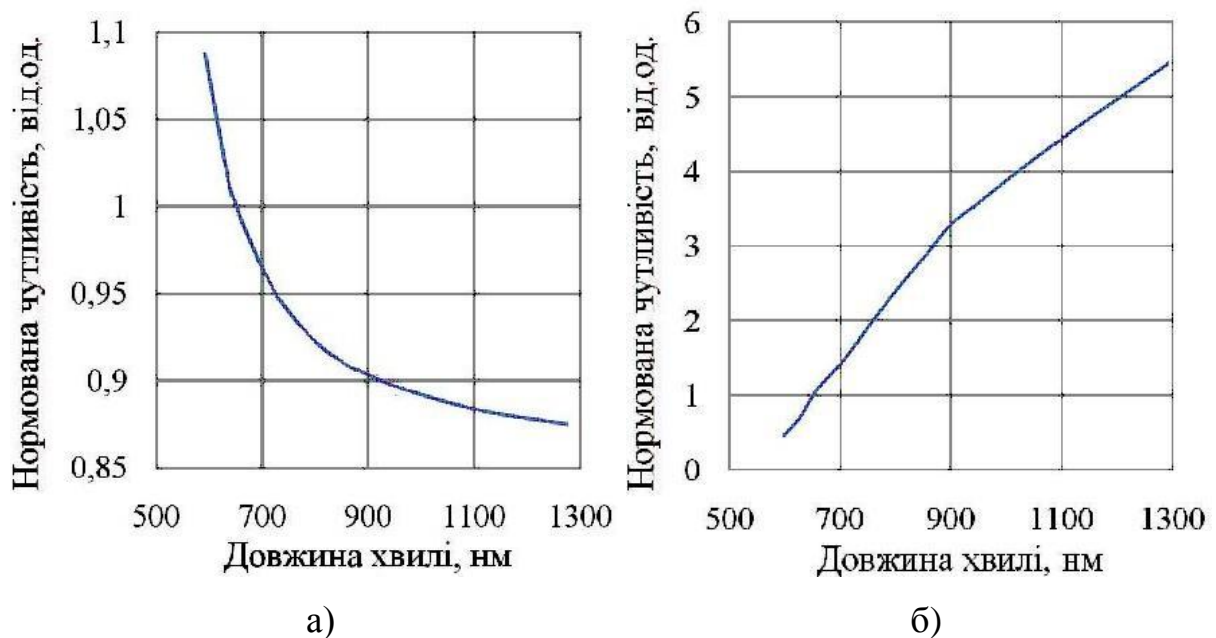


Рис. 2.15. Графіки залежності чутливості ППР-приладу від довжини хвилі збудження Slope (а) та в режимі Multiple (б).

## РОЗДІЛ 3. ОПИС СТРУКТУРНОЇ СХЕМИ СЕНСОРУ НА ОСНОВІ ПОВЕРХЕВОГО ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСУ

### 3.1 Опис структурної схеми сенсору

Розглянемо структурну схему плазмонного сенсору з паралельним світловим пучком.

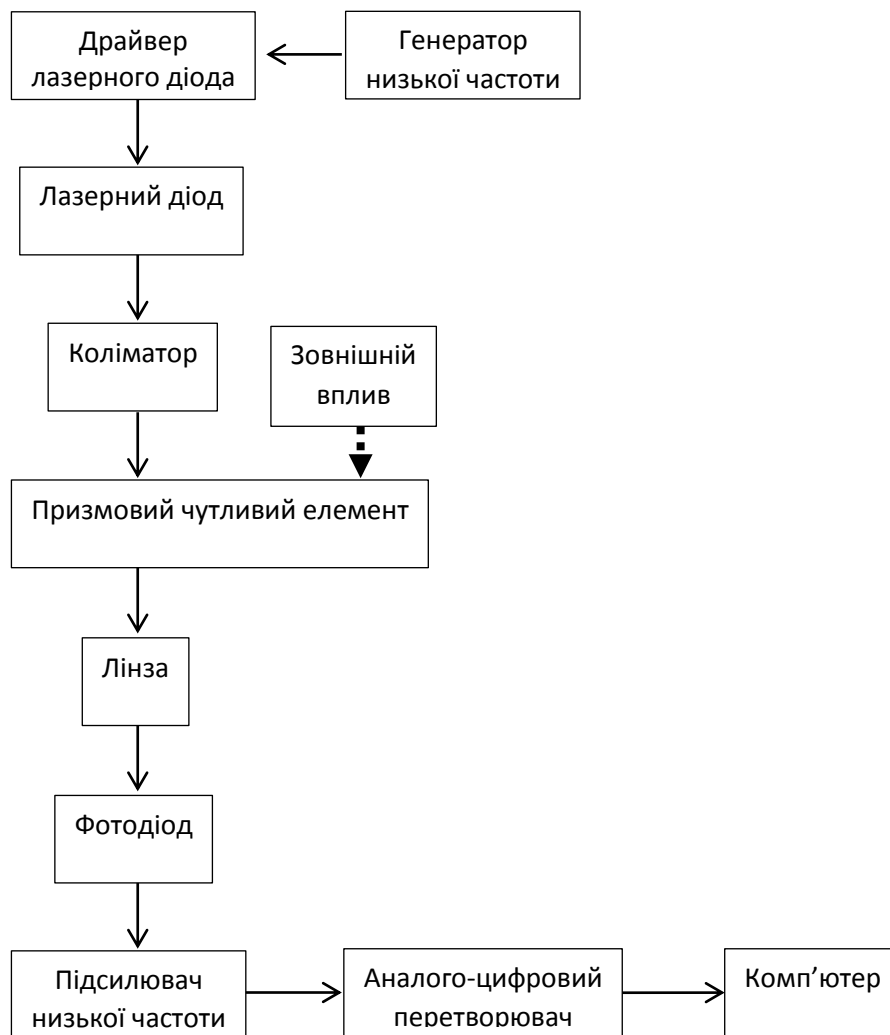


Рис.3.1 Структурна схема сенсору на основі плазмонного резонансу

Джерело монохроматичного світла в нашому випадку лазерний діод розміщується в фокусі лінзи. Лазерний діод є напівпровідниковим пристроєм, в якому лазерний промінь створюється на р-п переході. Лазерні діоди можуть безпосередньо перетворювати електричну енергію в світло. Введений напругою, легований р-п перехід дозволяє виконати рекомбінацію електрона з



діркою. Внаслідок переходу електрона з більш високого енергетичного рівня на нижчий, генерується випромінювання у вигляді випромінюваного фотона. Це спонтанне випромінювання. Стимульоване випромінювання може вироблятися, коли процес продовжується і далі генерує світло з однаковою фазою, когерентністю і довжиною хвилі. Лінзою слугує коліматор який є елементом, який звужує пучок світла та за допомогою якого формується паралельний пучок світла.

Далі світло прямує до скляної оптичної призми, в якій знаходиться чутливий елемент сенсора, а точніше на верхній поверхні якої знаходяться тонкий металевий шар з лігандом і досліджуваний розчин. Відбитий від цього об'єкта світло повторно відбивається від сусідньої межі призми, розташованої під прямим кутом до робочої грані. Користуючись законами відбиття світла, можна перекоонатися в тому, що цей повторно відбитий пучок світла завжди спрямований протилежно падаючому пучку. Тому такі оптичні призми прийнято називати "ретропризмами".

Якщо металева плівка ЧЕ є досить тонкою ( $< 200$  нм), то велика частина загасаючої електромагнітної хвилі в металі доходить до протилежної поверхні цієї плівки. Від електричної поляризації цього середовища, а саме від діелектричної константи, залежить розташування мінімального значення характеристики відбиття. Таким чином, ППР буде чутливим до властивостей такого середовища, яке має контакт з металом.

За допомогою лінзи відбитий назад світло збирається на чутливій поверхні фотоприймача, в даному випадку фотодіод, перетворюється в ньому в електричний сигнал, посилюється за допомогою підсилювача низької частоти і аналоговий сигнал надходить на АЦП, де перетворюється на цифровий код. Отримане значення інтенсивності відбитого сигналу передається на комп'ютер, в якому можна проаналізувати дане значення.

В ППР-сенсорах для дослідження зміни показника заломлення середовища, яке вивчається, поверхневий плазмон збуджується на границі

					БР. 6.050802.051.008 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		56

поділу між даним середовищем та металевою плівкою ЧЕ. Зміна величини показника заломлення середовища викликає зміну константи розповсюдження поверхневого плазмона, що тим самим спричиняє зміну стану резонансного сполучення між поверхневим плазмоном і електромагнітною хвилею, яке можна побачити як зміну однієї з характеристики випромінювання.

ППР-сенсори, в яких досліджується зміна інтенсивності відбитого світла, вивчення проводиться при сталому куті падіння і сталій довжині хвилі електромагнітного випромінювання, котра збуджує поверхневий плазмон.

Лазерний діод, коліматор, лінза і фотодіод встановлені на рухомому (відносно ретропризми) вузлі, який за допомогою точного механічного приводу може переміщатися, обертаючись навколо осі, що проходить через центр робочої ділянки ретропризми. Відстань, на яке переміщається вузол, є достатньою для зміни кутів падіння і відбиття світла від робочої ділянки ретропризми в межах 5-10 deg. Комп'ютер може точно врахувати деяку нелінійність в залежності кута відбиття від переміщення вузла і вплив температурних змін на цю залежність.

Але ось паралельність пучка світла, сформованого навіть найкращою лінзою, не є ідеальною, так як джерело світла не є точковим. Кут  $\alpha$  розбіжності світлового пучка в оптичній схемі визначається розміром  $S$  випромінюючої області джерела світла і фокусною відстанню  $f$  колімаційної лінзи:

$$\alpha^\circ - 180^\circ S / (\pi f), \quad (3.1)$$

Кутова розбіжність пучка світла призводить до деякого "розмивання" кутового розподілу інтенсивності відбитого світла. І резонансний мінімум на кривій ППР стає менш гострим і менш глибоким. У випадку якщо джерелом світла є фотодіод з розміром випромінюючої області  $S = 0,2$  мм, то для фокусної відстані  $f = 40$  мм кут розбіжності пучка складе приблизно 0,3 deg. Приблизно на стільки ж зростає і кутова ширина смуги ППР. Якщо ж використовувати напівпровідниковий лазер з розміром зони випромінювання 2 мкм, то для фокусної відстані 40 мм кут розбіжності паралельного пучка світла складе лише близько 0,003 deg. Формула (3.1) визначає фізичну кутову

роздільну здатність схеми з паралельним світловим пучком, пов'язану з розмірами джерела світла.

Цю роздільну здатність можна назвати "фізичною", оскільки, використовуючи спеціальну математичну обробку результатів багатьох відліків резонансної кривої ППР, величину кутового зсуву, як виявилось, можна визначити значно точніше. Можливість уточнення заснована на тому, що резонансна область кривої ППР зсувається як ціле, практично не змінюючи своєї форми в області мінімуму. Маючи вимірювання інтенсивності в 50-100 її точках, можна розрахувати ту величину зсуву кривої, при якій сумарне середньоквадратичне відхилення від стандартної форми буде найменшим. Так розрахована величина зсуву відфільтровує всі шумові перешкоди і виявляється відповідно у 50-100 разів точніше, ніж пряме визначення точки мінімуму. По суті тут використовується узагальнення відомого принципу ноніуса.

### 3.2 Технологія виготовлення чутливого елемента

Реєстрація ППР відбувається шляхом виміру енергетичних співвідношень між амплітудою падаючого і відбитого від поверхні світла. Тому, одним з найважливіших результатів вимірів є точність визначення мінімуму відбиття електромагнітної хвилі способом зміни довжини хвилі або кута падіння світла. Є очевидним, що широка характеристика відбиття  $R(\theta)$  може бути помічена з меншою точністю, ніж вузька. З іншого боку, відгук широкої лінії на зовнішній вплив є сильнішим [43]. У цьому випадку, якщо подивитися з боку створення аналітичних приладів є вагомим проаналізувати вплив типу матеріалу ЧЕ на параметри характеристики відбиття  $R(\theta)$ . На практиці зазвичай використовують золото і срібло. Застосування срібних плівок дає можливість отримати найвузчий, якщо порівняти з іншими металами ППР спектр, що відповідає максимальній чутливості ППР-сенсора. Проте робоча поверхня із золота ЧЕ є більш стабільною і менш схильною до хімічного впливу. Тому найширше розповсюдження отримали прилади, що

					БР. 6.050802.051.008 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		58

використовують плівку золота як носій поверхневих плазмонів.

Дослідження властивостей тонких металевих шарів розпочалися ще до початку використання явища ППР в сенсорах. Були проведені дослідження залежності структури плівок, їх оптичних та фізико-хімічних властивостей від технології виробництва[44-46]. Зміна топології поверхні плівок при їх виробництва сильно впливає на формування наступних шарів.[47]

Важливим чинником є вплив структури поверхні металевої плівки на поглинання енергії світла через наявність сильного електричного поля на поверхні золотої плівки. Тому поверхнева шорсткість металу сильно впливає на поширення поверхневих плазмонів та спричиняє, внаслідок розсіювання енергії, до завчасного загасання плазмонів та зменшення їх фазової швидкості [48]. При цьому міняється форма дисперсійної кривої та відбувається зсув резонансної частоти поверхневого плазмону. При певній сталій довжині хвилі падаючого світла зі зростанням шорсткості поверхні ЧЕ величина відбиття в мінімумі резонансу ( $R_{min}$ ) збільшується, а положення мінімуму залежності  $R(\theta)$  зсувається в сторону більших кутів.

Потрібно зазначити, що реальні металеві плівки мають декілька структурних недоліків, пов'язаних з технологією виготовлення (пори, дефекти, забруднення і т.д.), які доводять до флуктуацій діелектричної проникності та визначають характер поглинання та розсіювання світла [49]. Якщо взяти до уваги вплив цих недоліків на форму характеристики відбиття  $R(\theta)$  дуже складно, але в будь-якій ситуації, якщо товщина плівки  $dM$  була вибрана з умови мінімальної величини  $R_{min}$ , то внутрішня неоднорідність металевої плівки буде спонукати до зростання  $R_{min}$  та збільшення  $\Delta R$ . Крім того, недоліки будови призводять до зміни параметрів плівки з плином часу чи внаслідок взаємодії з середовищем, яке досліджується, коли є можливим проникнення розчинів води досліджуваної рідкої проби в спори по межах розділу кристалітів та в раковини, утворені при осадженні металу на підкладку, що веде до зміни оптичних параметрів та до вад стабільності та повторюваності робочих характеристик оптичного перетворювача.

					БР. 6.050802.051.008 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		59

На сьогоднішній день розглянуто велику кількість металів для збудження ППР, також досліджена ситуація, коли метали використовуються в комбінації, таких як, золото-срібло, срібло-мідь та ін. Розгляд формул Френеля, що розглядають кутову залежність відбиття від багат шарової системи [45], показав: поляризаційні заряди верхньої поверхні структури визначаються знаком і значенням стрибка  $\varepsilon$ , між зовнішнім шаром і нескінченним середовищем. Тому чутливість частоти поверхневого плазмону  $\omega_p$  до зміни зовнішніх умов можна отримати значенням  $\varepsilon$  зовнішнього металевого шару [46]. В роботі [47] розглянуто біметалічні структури Au/Ag, Au/Al, Al/Cu, Cu/Ag та проаналізовано роль матеріалів у формуванні мінімуму, в даній ситуації верхній шар забезпечує чутливість до зміни зовнішнього середовища, а нижній відповідає за вузькість характеристики відбиття  $R(\theta)$ .

Важливе значення має технологія виготовлення металевого шару ЧЕ. Основним чинником, який впливає на структуру та властивості металевих шарів, які виготовлені методом термічного випаровування у вакуумі, є температура підкладки і швидкість осадження [50]. Для металевого шару ЧЕ з золота формується плівка максимальної густоти при швидкості осадження 4-5 нм/с з відтворюваними оптичними параметрами та гомогенною гладкою поверхнею, в той час як для великих швидкостей осадження – крупнозерниста структура поверхні [51], то для малих швидкостей осадження характерною є дрібнодисперсна, шорстка та рихла структура осаджених шарів. Для зменшення впливу рельєфу підкладки на шорсткість поверхні осаджених металевих шарів, поверхню підкладки підготовлюють за традиційною оптичною технологією, яка зазвичай використовується для виготовлення оптичних деталей [52].

В більшості випадків конденсація металів отримується без нагріву підкладки. Підвищення температури підкладки спричиняє збільшення зерен кристалітів і зменшення кількості дефектів кристалічної ґратки зі скопиченням структурних дефектів на межах зерен [50]. Коли температура підкладки стає від 150 до 300°C, то переважна більшість металевих плівок

					БР. 6.050802.051.008 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		60

мають максимальну щільність[53].

Ще одним шляхом впливу на будову та параметри металевих плівок ЧЕ є температурний відпал. Для термовакуумних плівок, які кристалізуються в умовах суттєвого переохолодження при температурі 20-25°C, температурний відпал є стабілізуючим чинником. При термічній обробці зменшується концентрація дефектів кристалічної ґратки, структура плівок стає більш стійкою. Для плівок срібла та золота найбільш значною зміною структури є збільшенням зерен, яке відбувається протягом перших 10 хвилин відпалу при температурах до 300°C. Для отримання мінімальної шорсткості слід виконувати відпал при температурі 120°C.

					БР. 6.050802.051.008 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		61

## ВИСНОВОК

1. Було здійснено аналіз конструкції ППР-сенсору та отримано головні конструкторсько-технологічні фактори, які мають вплив на значення похибки вимірювання ПЗ аналіту та чутливість ППР-приладу, такі як: довжина хвилі лазерного діода, товщина та шорсткість ЧЕ, технологія його виготовлення, а саме нанесення додаткового діелектричного шару. Отримано всі частини, з яких складається загальна абсолютна похибка вимірювання ПЗ аналіту, всі з них отримуються відповідними конструкторсько-технологічними факторами, такими як:

- абсолютна похибка апроксимації характеристики  $R(\theta)$  отримується завдяки довжині хвилі випромінювання лазера;
- абсолютна похибка кроку вимірювання по куту отримується за допомогою визначення геометричних розмірів елементів передачі руху редуктора;
- абсолютна температурна похибка отримується з залежності від робочої температури приладу;
- абсолютна похибка, яка виникає внаслідок будови конструкції ЧЕ отримується через товщину та шорсткість поверхні металевого шару ЧЕ.

2. Базуючись на відомі залежності та проведені розрахунки було отримано межі похибок вимірювання ПЗ аналіту та границі чутливості приладу в режимі вимірювання Slope, такі як:

- від  $4 \cdot 10^{-5}$  RIU до  $16 \cdot 10^{-5}$  RIU (в 4 рази) зростає абсолютна похибка ПЗ аналіту для зміни ПЗ аналіту  $dnA = 0,001$  RIU при збільшенні шорсткості поверхні ЧЕ від 5 до 20 нм, що обґрунтовується підвищенням товщини характеристики відбиття  $R(\theta)$ ;
- з  $21 \cdot 10^{-5}$  RIU до  $3 \cdot 10^{-5}$  RIU (в 7 разів) абсолютна похибка ПЗ аналіту спадає за експонентою ( $\delta n(\lambda) = 0,121 \cdot e^{-0.01\lambda}$ ) в діапазоні довжин хвиль 650...1200 нм, що спричинено апроксимацією характеристики відбиття  $R(\theta)$  поліномами від 2-4 ступенів та обґрунтовується сильною симетричністю і

					БР. 6.050802.051.008 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		62

малою товщиною характеристики відбиття  $R(\theta)$  в області мінімуму для великих значень довжин хвиль;

- з 5 В/град до 2,6 В/град (в 2 рази) знижується чутливість ППР-приладу при збільшенні шорсткості поверхні ЧЕ від 0 до 20 нм, що обґрунтовується зменшенням крутизни характеристики відбиття  $R(\theta)$  в результаті її розширення. Слід відзначити, що чутливість ППР-приладу знижується на 2,3% за кожний наступний додатковий нанометр висоти шорсткості;

- з 5 В/град до 25 В/град (в 5 разів) зростає чутливість ППР-приладу при зростанні довжини хвилі випромінювання лазера від 650...1200 нм, що обґрунтовується підвищенням крутизни характеристики відбиття  $R(\theta)$ . В межах довжин хвиль від 590 нм до 650 нм мінімум характеристики відбиття  $R(\theta)$  має не чітко показаний екстремум, а форма кривої є значною мірою асиметричною і саме тому чутливість ППР-приладу менша за 5 В/град. При випадках, коли довжина хвиль більша, ніж 1200 нм знижується кількість отриманих значень при кутовому вимірюванні приладом, а коефіцієнт відбиття в області мінімуму характеристики відбиття  $R(\theta)$  підвищується до 0,2, що значно знижує динамічний кутовий діапазон вимірювання в режимі Slope.

3. Для збільшення точності вимірювання ПЗ аналіту та чутливості приладу потрібно знижувати шорсткість поверхні металевого шару ЧЕ, створюючи нові сучасні технології нанесення металевого шару на підкладку, та підвищувати довжину хвилі випромінювання лазера .

4. Було описано та запропоновано такі методи для підвищення точності вимірювання ПЗ аналіту та чутливості приладу:

4.1. Створення і вдосконалення технології термічного осадження у вакуумі металевого шару ЧЕ на діелектричну підкладку зі скла з ціллю зниження шорсткості поверхні цього шару, що понизить похибку вимірювання ПЗ аналіту та збільшить чутливість приладу завдяки звуженню та зростанню крутизни характеристики відбиття  $R(\theta)$ ;

4.2. Вибір довжини хвилі, яка задовільняє вимогам випромінювання

					БР. 6.050802.051.008 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		63



лазеру приладу для збудження поверхневих плазмонів в межах довжин хвиль від 650 до 1200 нм, також враховується напівпровідникові лазери, які виробляються серійно;

5. Кутова розбіжність пучка світла призводить до деякого "розмивання" кутового розподілу інтенсивності відбитого світла. І резонансний мінімум на кривій ППР стає менш гострим і менш глибоким. У випадку якщо джерелом світла є фотодіод з розміром випромінюючої області  $S = 0,2$  мм, то для фокусної відстані  $f = 40$  мм кут розбіжності пучка складе приблизно  $0,3$  deg. Приблизно на стільки ж зростає і кутова ширина смуги ППР. Якщо ж використовувати напівпровідниковий лазер з розміром зони випромінювання  $2$  мкм, то для фокусної відстані  $40$  мм кут розбіжності паралельного пучка світла складе лише близько  $0,003$  deg.

					БР. 6.050802.051.008 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		64

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Sommerfeld A. Uber die Fortpflanzung elektrodynamischer Wellen entlang eines Drahtes // Ann. der Physik und Chemie. - 1899. - Vol.303. - P.233-290.
2. Wood, R. W. On a remarkable case of uneven distribution of light in a diffraction grating spectrum. Philysophical magazine 4: 396-402; (1902).
3. Lord Rayleigh. Dynamical theory of the grating. Proc.Roy.Soc. (London) A79: 399 (1907).
4. Fano U. The Theory of Anomalous Diffraction Gratings and of Quasi-Stationary Waves on Metallic Surfaces (Sommerfeld's Waves) // JOSA. - 1941. - Vol. 31.- P. 213-222.
5. Pines, D and Bohm, D. A Collective Description of Electron Interactions. I. Magnetic Interactions. Physical Review 82: 625-634; (1951).
6. Pines, D and Bohm, D. A Collective Description of Electron Interactions: II. Collective vs Individual Particle Aspects of the Interactions. Physical Review 85: 338-353; (1952).
7. Pines, D and Bohm, D. A Collective Description of Electron Interactions: III. Coulomb Interactions in a Degenerate Electron Gas. Physical Review 92: 609- 626; (1953).
8. Kretschmann, E. and Reather, H. Radiative decay of nonradiative surface plasmon excited by light. Z.Naturf. 23A: 2135-2136; (1968).
9. Kretschmann, E. Die Bestimmung optischer Konstanten von Metallen durch Anregung von Oberflächenplasmaschwingungen. Z Phys 241: 313-324; (1971).
10. Otto, A. Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection. Z Phys 216: 398-410; (1968).
11. Ebbesen T. W., Lezec H. J., Ghaemi H. F., Thio T., Wolff P. A. Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole arrays //

					БР. 6.050802.051.008 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		65

Nature. - 1998. - Vol. 391. - P. 667-669.

12. Grupp D. E., Lezec H. J., Thio T., Ebbesen T. W. Beyond the Bethe Limit: Tunable Enhanced Light Transmission Through a Single Sub-Wavelength Aperture. - 1999. - Vol. 11. - P. 860-862.
13. Wannemacher R. Plasmon-supported transmission of light through nanometric holes in metallic thin films // Opt. Comm. - 2001. - Vol. 195. - P. 107-118.
14. A. Degiron, H.J. Lezec, N. Yamamoto and T. W. Ebbesen Optical transmission properties of a single subwavelength aperture in a real metal // Optics Comm. - 2004. - Vol. 239. - P. 61-66.
15. Genet C., Ebbesen T. W. Light in tiny holes // Nature. - 2007. - Vol. 445. - P. 39-46.
16. Lofas, S. and Johnsson, B. A novel hydrogel matrix on gold surfaces in surface plasmon resonance sensors for fast and efficient covalent immobilization of ligands. J.chem.soc., chem commun. 1526-1528; (1990).
17. Lofas, S. Dextran modified self-assembled monolayer surfaces for use in biointeraction analysis with surface plasmon resonance. Pure & Appl.Chem. 67: 829-834; (1995).
18. Sjolander, S. and Urbaniczky, C. Integrated fluid handling system for biomolecular interaction analysis. Analytical Chemistry 63: 2338-2345; (1991).
19. Liedberg, B. et al Biosensing with surface plasmon resonance - how it all started. Biosens.Bioelectron. 10: i-ix; (1995).
20. Войтович И. Д. Сенсоры на основе плазмонного резонанса: принципы, технологии, применения. - К. : Сталь, 2011. - 534 с.
21. H. Bai, R. Wang, B. Hargis, H. Lu, Y. Li. A SPR Aptasensor for Detection of Avian Influenza Virus H5N1 // Sensors. – 2012. – Vol.12. – PP.12506-12518.

22. P.M. Boltovets, V.R. Boyko, B.A. Snopok. Surface capturing of virion-antibody complexes: Kinetic study // Mat.-wiss.u.Werkstofftech. – 2013. – Vol.44., No.2-3. – PP. 112-118. DOI 10.1002/mawe.201300106
23. Введение в физику твердого тела. Ч.Киттель. Перевод с четвертого американского издания А.А.Гусева и А.В.Пахнева под общей редакцией А.А.Гусева. Учебное руководство. Главная редакция физико-математической литературы издательства «Наука», М.,1978 г.
- 24.Маделунг О. Теория твердого тела: Пер. с нем./Под редакцией А.И.Ансельма. – М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1980.
25. Wert Ch.A., Thomson R.M. Physics of Solids / McGraw-Hill, 1964
26. Физическая энциклопедия/Гл. ред. А.М. Прохоров. Ред. кол. Д.М.Алексеев, А.М.Балдин, А.М.Бонч-Бруевич, и др. – М.: Большая Российская энциклопедия. Т.3. 1992. 672 с., ил.
27. Войтович, И. Д. Сенсоры на основе плазмонного резонанса: принципы, технологии, применения. - К. : Сталь, 2011. - 534 с.
28. Kretschmann E., Raether H. Radiative decay of non-radiative surface plasmons excited by light // Naturforschung. - 1968. – Vol.123. - P.2135-2136.
29. Otto A (1968) Zeits Phys 216:398
30. Born M, Wolf E (1999) Principles of optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light. Cambridge University Press, Cambridge
31. Palik E. Handbook of optical constants of solids. – London, 1985.
32. Deck RT, Sarid D, Olson GA, Elson JM (1983) Appl Opt 22:3397
33. Tobiřka P (2005) PhD Dissertation, Charles University, Prague

34. Аззам Р., Башара Н. Эллипсометрия и поляризованный свет. – М.: Мир, 1981. – 583 с.
35. Homola, J. Surface plasmon resonance sensors based on diffraction gratings and prism couplers: sensitivity comparison [Text] / J. Homola, S. S. Yee, G. Gauglitz // Sensors and Actuators B. – 1999. – Vol. 54. – P. 3-15
36. Homola, J. Surface plasmon resonance sensors based on diffraction gratings and prism couplers: sensitivity comparison [Text] / J. Homola, I. Koudela, S. S. Yee // Sensors and Actuators B. – 1999. – Vol. 54. – P. 16-24.
37. Gupta, G. Tuning and sensitivity enhancement of surface plasmon resonance sensor [Text] / G. Gupta, J. Kondoh // Sensors and Actuators B. – 2007. – Vol. 122. – P. 381-388.
38. Shalabney, A. Electromagnetic field distribution in multilayer thin film structures and the origin of sensitivity enhancement in surface plasmon resonance sensors [Text] / A. Shalabney, I. Abdulhalim // Sensors and Actuators A. – 2010. – Vol. 159. – P. 24-32.
39. C.J. Alleyne, A.G. Kirk, R.C. McPhedran, N.-A.P. Nicorovici, D. Maystre, Opt.Express 15, 8193-8169 (2007).
40. G.G. Nenninger, P. Tobiska, J. Homola, S.S. Yee, Sensors and Actuators B 74, 145-151 (2001).
41. R. Slavik, J. Homola, Sensors and Actuators B 123, 10-12 (2007).
42. D. Lepage, J.J. Dubowski. Miniaturized Quantum Semiconductor surface plasmon resonance platform for detection of biological molecules // Biosensors. – 2013. Vol.3. – P.201-210.
43. Kurihara K. Asymmetric SPR sensor response curve-fitting equation for the accurate determination of SPR resonance angle / K. Kurihara, K. Nakamura, K. Suzuki // Sensors and Actuators B, Chemical. - 2002. – Vol.86. - P.49-57.
44. Тун Р. Э. Структура тонких пленок / Р. Э. Тун // Физика тонких

					БР. 6.050802.051.008 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		68

пленок. – т. 1. - М.: Мир, 1967. - С. 224-274.

45. Хевенс О. С. Измерение оптических констант тонких пленок / О. С. Хевенс // Физика тонких пленок. - т.2. - М.: Мир, 1967, С.136-186.
46. Kovalenko S. A. Optical properties of thin metal films // Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics. - 1999. - 2(3). - P. 13-20.
47. Guo L.-H. Effect of gold topography and surface pretreatment on the self- assembly of alkanethiol monolayers / L.-H. Guo, J. S. Facci, G. McLendon, R. Mosher // Langmuir. - 1994. - 10. - P. 4588-4593.
48. Кособукин В. А. Эффект усиления внешнего электрического поля вблизи поверхности металлов и его проявление в спектроскопии / В. А. Кособукин // Поверхность. Физика, химия, механика. - 1983. - 12. - С. 5-21.
49. Грег С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. / С. Грег, К. Синг. - М.: Мир, 1984. - 306 с.
50. Холлэнд Л. Нанесение тонких пленок в вакууме. / Л. Холлэнд - М.-Л.: Государственное энергетическое издательство, 1963. - 608 с.
51. Технология тонких пленок (справочник), 1 том/ Под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга. - М.: Советское радио, 1977. - 662 с.
52. Маслов В. П. Фізико-технологічні проблеми з'єднання прецизійних деталей оптико-електронних приладів: моногр. / В. П. Маслов. – К.: НТУУ «КПІ», 2012. – 160 с. – Бібліогр.: с. 148 – 159. – 400 пр.
53. Shirshov Yu. M. Bimetallic Layers Increase Sensitivity of Affinity Sensors Based on Surface Plasmon Resonance / Yu. M. Shirshov, A. V. Samoylov, S. A. Zinyo, E. R. Surovceva, V. Mirskiy // Sensors – 2002.– Vol.2, – 62-70.
54. Войтович, И. Д. Сенсоры на основе плазмонного резонанса: принципы, технологии, применения. - К. : Сталь, 2011. - 534 с.

					БР. 6.050802.051.008 ПЗ	Арк.
						69
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

55. Shalabney, A. Sensitivity-enhancement methods for surface plasmon sensors [Text] / A. Shalabney, I. Abdulhalim // Laser Photonics Rev. – 2011. – Vol. 5, No.4. – P. 571-606.
56. Palagushkin A.N., Prokopenko S.A., and Sergeev A.P. Plasmonic Holographic Nanostructures // Optical Memory and Neural Networks (Information Optics). 2009. Vol. 18. No. 3, pp. 156–163. Allerton Press, Inc.
57. Ю.В. Ушенін, А.В. Самойлов, Р.В. Христосенко. Увеличение чувствительности сенсоров изменения показателя преломления среды на основе поверхностного плазмонного резонанса // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2011. – №1-2(90) – С. 12-14.
58. Тугов Н.М. Полупроводниковые приборы: ученик для вузов /Н.М. Тугов, Б.А. Глебов, Н.А. Чарыков; Под. ред.. В.А. Лабунцова. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 576 с.: ил.
59. Викулин И.М., Стафеев В.И. Физика полупроводниковых приборов. – М.: Сов. радио, 1980. – 296 с., ил.
60. Байбородин Ю.В. Основы лазерной техники. – 2-е изд. перераб. И доп. – К.: Выща шк. Головное изд-во, 1988. – 383 с.
61. Лазери в контрольно-вимірювальній техніці / П.М. Таланчук, С.П. Голубков, В.П. Маслов та ін. – К.: Техніка, 1992. – 367 с. Мова рос.
62. Готра З.Ю., Матвиив В.И., Паскур П.П. Справочник регулировщика радиоэлектронной аппаратуры. – Львов.: Каменярь, 1987. – 184 с., рис., табл.
63. Ширшов Ю.М., Самойлов А.В., Христосенко Р.В., Ушенин Ю.В., Мирский В.М. Анализ и численное моделирование ППР-спектрометров с механической разверткой по углу: алгоритм определения угловой позиции минимума. // Реєстрація, зберігання і обробка даних. – 2004. – 6, №3.- С.3-18.

64. Кулагин В.В. Основы конструирования оптических приборов: Учеб.пособие для приборостроительных вузов. – Л.: Машиностроение, 1982. – 312 с., ил.
65. P. Drude. Ellipsometrie // Ann. Phys. Chem. – 1890. – Vol.39. - P.481.
66. A.D.Rakic, A.B. Djurisic, J.M. Elazar, M.L. Majewski. Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices. Appl.Opt. 37, 5271- 5283(1998).
67. S. Kedenburg, M. Vieweg, T. Gissibl, H. Giessen. Linear refractive index and absorption measurements of nonlinear liquids in the visible and near-infrared spectral region, Opt.Mat.Express 2, 1588-1611(2012).
68. Дмитрук Н.Л., Литовченко В.Г., Стрижевский В.Л. Поверхностные поляритоны в полупроводниках и диэлектриках. - К.: Наукова думка, 1989. - 375 с.
69. Rengevich O.V., Shirshov Y.M., Ushenin Y.V., Beketov A.G. Separate determination of thickness and optical parameters by surface plasmon resonance: accuracy consideration // Semiconductor physics, quantum electronics and optoelectronics. - 1999. – Vol.2,№2. - P.28-35.
70. Зенкин А.С., Петко И.В. Допуски и посадки в машиностроении: Справочник. – К.: Техніка, 1984. – 311 с., ил. – Библиогр.: с. 311.
71. Ширшов Ю.М., Самойлов А.В., Христосенко Р.В., Ушенин Ю.В., Мирский В.М. Анализ и численное моделирование ППР-спектрометров с механической разверткой по углу: алгоритм определения угловой позиции минимума. // Реєстрація, зберігання і обробка даних. – 2004. – 6, №3.- С.3- 18.
72. Дорожинський Г.В. Сенсорні прилади на основі поверхневого плазмонного резонансу: Монографія / Г.В. Дорожинський, В.П. Маслов, Ю.В. Ушенін // Електронні текстові дані (1 файл: 5,15 Мбайт). – Київ : НТУУ «КПІ», 2016. – 264 с. – Доступ : <http://ela.kpi.ua/handle/123456789/15312>.

					БР. 6.050802.051.008 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		71